

Hans Lehmann-Dronke

**ABBAU UND AUFBAU VON MAGNESIT
UNTER EINWIRKUNG VON ALKALISALZEN**

Frankfurt am Main 1964

Abbau und Aufbau von Magnesit unter Einwirkung von Alkalisalzen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Hans Lehmann-Dronke
Frankfurt am Main

1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Professor Dr. H. Lehmann
1. Gutachter: Professor Dr. P. Royen
2. Gutachter: Professor Dr. H. Bilz
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1964

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	5
II. Literaturzusammenstellung	6
III. Beschreibung des untersuchten Materials und der Untersuchungsmethoden	11
a) Untersuchungsmaterial	11
b) Thermogravimetrische Untersuchung	13
c) Röntgenographische Untersuchung	13
d) Elektronenmikroskopische Untersuchung	15
e) Untersuchung des Kohlendioxidaustauschs zwischen Gasphase und Magnesit unterhalb der Dissoziationstemperatur	15
IV. Die thermische Dissoziation von Magnesit unter Einwirkung von Alkalisalzen.	17
a) Thermogravimetrische Untersuchung	17
1) Reaktionsbeschleunigung durch Alkalisalze	17
2) Kinetische Auswertung der Reaktions- isothermen	21
b) Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte	32
c) Elektronenmikroskopische Untersuchung des Zerfallsvorgangs und der Abbauprodukte	37
1) Zersetzung von Magnesit im Elektronen- mikroskop	37
2) Beobachtungen an Abbauprodukten	41
V. Der Kohlendioxidaustausch zwischen Gasphase und Magnesit unterhalb der Dissoziationstemperatur	47

VI. Diskussion des Wirkungsmechanismus der Salzzusätze	53
VII. Die Recarbonatisierung von Magnesiumoxid unter Einwirkung von Natriumnitrat	60
a) Thermogravimetrische, röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung	60
b) Diskussion der Untersuchungsergebnisse	66
IIIX. Zusammenfassung	70
Bildteil	73
Literaturverzeichnis	82

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen:

Tab.1 Halbwertszeiten der thermischen Dissoziation von Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen .	18
Tab.2 Reaktionsordnung der thermischen Dissoziation von Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen .	22
Tab.3 Zeit-Umsatz-Werte zu den Abbildungen 1 - 6 .	27
Tab.4 Kristallitgrößen und Gitterstörungen von Abbauprodukten der thermischen Zersetzung von Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen .	33
Tab.5 Kohlendioxidaustausch zwischen der Gasphase und Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen .	48
Tab.6 Zusammenstellung von Gitterenergien und Ionenradien	54
Tab.7 Halbwertszeiten der Recarbonatisierungsreaktion von Magnesiumoxid in Gegenwart von Natriumnitrat	61
Tab.8 Zeit-Umsatz-Werte zu Abbildung 8	63
Abb.1-6 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion	24
Abb.7 Fehlstellenmechanismus in schematischer Darstellung	55
Abb.8 Kinetische Auswertung der Aufbaureaktion . .	63

I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit gibt einen Beitrag zur Aufklärung der Elementarprozesse, die den Verlauf der Reaktionen im System $\text{MgCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{MgO}$ unter Einwirkung von Alkalisalzen bestimmen.

Als Untersuchungsmaterial dient ein natürlicher Magnesit von hohem Reinheitsgrad.

Die Abbau- und die Aufbaureaktion werden unter wechselnden Bedingungen thermogravimetrisch in isotherm-isobarer Reaktionsführung verfolgt und die Messungen reaktionskinetisch ausgewertet; die Teilchenstruktur der entstehenden Reaktionsprodukte wird röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Messungen der Kohlendioxid-Austauschreaktion zwischen Magnesit und der Gasphase unterhalb der Dissoziationstemperatur werden durchgeführt.

Der Zusatz von Alkalisalzen beschleunigt die Zerfallsreaktion und die Austauschreaktion und bewirkt bei der Zersetzung die Bildung von größeren Magnesiumoxidteilchen.

Die gefundenen Resultate sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Untersuchungen an Cadmiumcarbonat, die am hiesigen Institut ausgeführt wurden¹⁾²⁾.

II. Literaturzusammenstellung

Untersuchungen über die thermische Dissoziation von natürlichem und synthetischem Magnesiumcarbonat sind in den vergangenen hundert Jahren in sehr großer Zahl veröffentlicht worden. Die hierbei gemachten Angaben über den Verlauf der Zerfallsreaktion und die Zersetzungstemperaturen bzw. die Kohlendioxid-Gleichgewichtsdrucke sind sehr widersprüchlich. Übersichtliche Literaturzusammenstellungen finden sich bei Cremer und Gatt³⁾ und bei Cremer, Allgeuer und Aschenbrenner⁴⁾; daher soll hier nur auf die wichtigsten Veröffentlichungen der letzten Jahre eingegangen werden.

Besonders von Cremer und verschiedenen Mitarbeitern wurden sehr aufschlußreiche Arbeiten bekannt. Ihre Untersuchungen über die Gleichgewichtslage im System $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ zeigen³⁾, daß die aus thermodynamischen Daten berechnete theoretische Dissoziationstemperatur von 350°C ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$) bislang experimentell nicht realisiert werden konnte, sondern stets erheblich höhere Temperaturwerte gefunden wurden, die weit außerhalb des Fehlerbereichs der Rechnung liegen. Durch längeres Erhitzen (ca. 10-15 Std.) in extrem kleinem Reaktionsvolumen gelingt es ihnen jedoch, über Magnesit Kohlendioxid- drucke zu messen⁵⁾, die innerhalb der Fehlerbreite mit den thermodynamisch berechneten Werten übereinstimmen und daher von ihnen als Gleichgewichtswerte angesehen werden, da sie zeitlich konstant bleiben. Eine Rückreaktion ist allerdings nicht festzustellen, auch nicht nach langem Erhitzen (54 Std.) bei stark erhöhtem Kohlendioxiddruck.

Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen von Cremer und Bachmann⁶⁾ an Präparaten von Magnesiumoxiden, die zwischen $750^\circ - 850^\circ \text{K}$ im Vakuum und unter verschiedenen Kohlendioxid- drucken

aus synthetischem und natürlichem Magnesiumcarbonat hergestellt wurden, zeigen, daß das Magnesiumoxid als sehr poröser Verband von regellos gelagerten Kristalliten entsteht, der die äußere Form des ursprünglichen Magnesitkorns beibehält. Größere Poren, die bis zu einem Durchmesser von einigen μ schon im Carbonat vorhanden sind, bleiben gleichfalls erhalten. Das Volumen der entstandenen Mikroporen ist etwa gleich dem der Oxidteilchen.

Die Kristallitgröße des Magnesiumoxids nimmt im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur stark ab und durchläuft ein Minimum. Diese Erscheinung wird in Anlehnung an Haul und Schöning⁷⁾, die ähnliche Beobachtungen bei der Dolomitzersetzung machten, als Überlagerung von Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit des Oxids gedeutet.

Weiterhin hängt die Größe der Magnesiumoxidkristallite vom Kohlendioxiddruck ab, der bei der Zersetzung herrscht. Bei 200 Torr Kohlendioxid entstehen erheblich größere Teilchen gegenüber den Vakuumpräparaten, bei 500 Torr nochmals geringfügig größere Teilchen als bei 200 Torr. Es wird angenommen, daß die Kohlendioxid-Atmosphäre durch Adsorption oder Rückreaktion die Bildung von Oxidkeimen hemmt und dadurch deren Größenwachstum begünstigt.

Die Autoren zeigen weiterhin, durch entsprechende Alterungsversuche bei der Zersetzungstemperatur (Heizdauer bis zu 48 Std.), daß die Abbauzeit ohne Einfluß auf die Teilchengröße ist. Jedoch ist bei einstündigem Erhitzen auf 1400° K an Präparaten mit einer Teilchengröße von etwa $100 \text{ \AA}$ eine geringfügige Vergrößerung der Kristallite zu erkennen. Der Einfluß des Kohlendioxids auf die Teilchengröße besteht nur solange die Zersetzung in Gang ist, wie gleichfalls durch entsprechende Alterungsversuche festgestellt wird.

Ansichts des außerordentlich porösen Kristallgefüges des Magnesiumoxids kann nicht mehr wie in früheren Arbeiten⁴⁾⁸⁾ angenommen werden, daß Diffusionseffekte bei der Magnesitzersetzung geschwindigkeitsbestimmend wirken. Auch müsste in diesem Fall ein Druckgefälle von der Reaktionszone zur Korn-grenze vorliegen, und daher im Inneren des Kristallverbandes größere Teilchen entstehen, was nicht beobachtet werden konnte.

In weiterführenden Untersuchungen von Bachmann und Cremer⁹⁾ wird deshalb Magnesit zunächst teilweise zersetzt, die entstandenen Magnesiumoxidschichten mit verdünnten Säuren, die Magnesit nicht angreifen, abgelöst und dann die Zersetzung zu Ende geführt. Der Vergleich der Abbaukurven, die vor und nach der Entfernung der Oxidschicht gefunden werden, läßt erkennen, daß das gebildete Oxid den Zerfall nicht beeinflusst. Aus der Abhängigkeit der Größe der Magnesiumoxidkristallite vom Kohlendioxiddruck während der thermischen Dissoziation wird gefolgert, daß die Keimbildung auf der Carbonatoberfläche für den Reaktionsverlauf geschwindigkeitsbestimmend ist. Demnach wäre Proportionalität zwischen Umsatz und Carbonatoberfläche zu erwarten, im idealen Fall des regelmäßigen Fortschreitens der Reaktion gegen das Korninnere eine $2/3$ -Ordnung^{x)}. Es wird jedoch eine kleinere Reaktionsordnung gefunden und die Ursache dafür in Unregelmäßigkeiten und Rißbildungen während des Abbaus und in der unterschiedlichen Reaktionsbereitschaft der einzelnen Carbonatteilchen gesehen. Die Größe der Oxidteilchen, die bei den jeweiligen Abbaubedingungen (Kohlendioxiddruck, Temperatur) entstehen, soll sich jeweils aus dem Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ergeben.

x) vgl. S.21 ff

Die Reaktionen im System $\text{MgCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{MgO}$ unter Einwirkung von Salzzusätzen wurden bisher noch nicht untersucht. Es lassen sich lediglich einige Veröffentlichungen anführen, in denen, von anderen Fragestellungen ausgehend, einzelne Beobachtungen berichtet werden, die im Zusammenhang stehen mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Erscheinungen.

Noda und Oka¹⁰⁾ erhitzen Magnesit und künstliches Magnesiumcarbonat mit verschiedenen, weiter unten aufgeführten Halogeniden jeweils 3 Std. auf 1000°C im Platintiegel. Mikroskopische Untersuchungen ergaben, daß das Wachstum der entstehenden Magnesiumoxidkristalle durch die zugesetzten Salze in unterschiedlichem Maße beschleunigt wird, deren Wirksamkeit in dieser Reihenfolge abnehmen soll: $\text{NaCl} > \text{KCl}, \text{MgCl}_2, \text{NaF}, \text{KF} \gg \text{CaCl}_2 \gg \text{FeCl}_3$. Offensichtlich handelt es sich hierbei um Beobachtungen von Sintererscheinungen an Magnesiumoxid, hervorgerufen durch die Einwirkung der bei dieser Temperatur bereits geschmolzenen Salzzusätze. Natriumfluorid allerdings bildet im Gegensatz zu diesen Angaben nach eigenen Feststellungen mit Magnesiumcarbonat eine Schmelze, aus der das Kohlendioxid auch bei 1000°C noch nicht vollständig ausgetrieben werden kann.

Esin, Popel und Geld¹¹⁾ stellen fest, daß der thermische Abbau von Dolomit in der ersten Reaktionsstufe $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$ durch Anwesenheit von Salzen erheblich beschleunigt wird. Diese Erscheinung wird gedeutet als "Erleichterung der Ionenumlagerung", die zur Bildung des neuen Kristallgitters führt. Es wird angenommen, daß die Reaktionsbeschleunigung nicht auf eine Steigerung der Keimbildung der neuen festen Phase zurückzuführen ist, da das eigene Zersetzungsprodukt des Dolomits den Zerfall nur geringfügig beeinflusst.

Földvári-Vogl und Koblenz¹²⁾ beschreiben differential-thermoanalytische Untersuchungen an verschiedenen Dolomiten. Durch Zusatz von Natriumchlorid wird die Temperatur des ersten Kurvenanstiegs (Magnesiumcarbonat-Zersetzung) von 780°C auf 710°C erniedrigt. Andere Alkalisalze liefern ähnliche Ergebnisse, wobei für Nitrate der stärkste und für Sulfate der geringste Effekt festzustellen ist. Nach dem Auswaschen der Salze werden wieder die normalen DTA-Kurven erhalten.

III. Beschreibung des untersuchten Materials und der Untersuchungsmethoden

a) Untersuchungsmaterial

Die Untersuchung der Zerfalls- und der Austauschreaktion sollte mit möglichst gut durchkristallisiertem Magnesiumcarbonat ausgeführt werden, damit die Wirkung der Salze beobachtet werden konnte, ohne daß der Einfluß eines aktiven Zustands des Ausgangsmaterials Berücksichtigung finden mußte. Da es außerordentlich schwierig ist, gut kristallisiertes Magnesiumcarbonat synthetisch herzustellen und das käufliche "Magnesiumcarbonat p.a." extrem feinteilig ist und Reste von Wasser und Hydroxid enthält, wurde ein natürlicher Magnesit verwendet. Die chemische Analyse zeigt den für ein Mineral hohen Reinheitsgrad des Materials: MgO 46,6 %, Glühverlust 50,8 %, SiO_2 2,5 %, Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO zusammen weniger als 0,1 %, Natrium und Kalium unterhalb der flammenspektrometrischen Erfassungsgrenze. Die gefundenen 46,6 % MgO entsprechen stöchiometrisch in guter Übereinstimmung mit den übrigen Analysenwerten einem MgCO_3 -Gehalt von 97,5 % und einem Glühverlust von 50,9 %. Reines MgCO_3 besitzt die theoretische Zusammensetzung: MgO 47,8 %, CO_2 52,2 %.

Das Material wurde gemahlen (der Abrieb des Sinterkorund-Mörser ist ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf) und für die Untersuchungen in der Siebfraction $< 60 \mu$ verwendet; von diesem Durchmesser ab ist ein Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Sicherheit vernachlässigbar, wie Vorversuche zeigten. Das Material wurde einige Stunden bei 130°C getrocknet und in dieser Form oder vermischt mit Salzen für die Untersuchungen herangezogen. Die untergemischten Salze wurden in gleicher Weise getrocknet und in der Siebfraction $< 200 \mu$ verwendet. Nach Vorversuchen wurden als

Probeneinwägen für alle Messungen 200 mg Magnesit gewählt, vermischt mit der gleichen Menge Alkalisalz, mit Ausnahme von Natriumnitrat, das nur mit 50 mg zugesetzt wurde. Natriumnitrat ist bei den Versuchstemperaturen bereits geschmolzen (Schmp. 312°C), und das Mischungsverhältnis 4:1 reicht aus, um maximale Wirksamkeit des Zusatzes zu erzielen. Lösungsversuche von Magnesit und Magnesiumoxid in geschmolzenem Natriumnitrat ließen keine Lösungserscheinungen erkennen. Auch waren bei den Aufbauversuchen^{x)} keinerlei Anzeichen für eine Mischkristallbildung zwischen Magnesiumcarbonat und Natriumnitrat festzustellen.

Für die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung und die elektronenmikroskopische Untersuchung des entstehenden Magnesiumoxids wurden die Präparate im Anschluß an die Zersetzungsversuche zur Entfernung der Salze mit Methanol bis zur Halogenid- bzw. Nitratfreiheit (Nachweis mit Silbernitrat-Lösung bzw. als Eisennitrososulfat) ausgewaschen. Durch Blindversuche war sichergestellt, daß auf diese Weise keine Veränderungen der Magnesiumoxid-Präparate hervorgerufen wird.

Einige der wiedergegebenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen stammen von einer Versuchsserie mit einer zweiten Magnesitsorte der Zusammensetzung: MgO 44,9 %, Glühverlust 50,9 %, Fe_2O_3 2,7 %, CaO 1,5 %, Na 0,015 %, K < 0,005 %. Bei den entsprechenden Abbildungen ist hierauf mit der Bezeichnung "Magnesit II" hingewiesen.

Für die Aufbauversuche betrug die Probeneinwägen 100 mg Magnesiumoxid vermischt mit 50 mg Natriumnitrat. Nähere Angaben über die Herkunft der Magnesiumoxid-Präparate finden sich bei der Beschreibung der Versuchsergebnisse (Kap. VII).

x) vgl. S.62

b) Thermogravimetrische Untersuchung

Der Verlauf der Kohlendioxidabgabe bzw. der Kohlendioxidaufnahme der Proben wurde mit einer Thermowage der Firma Linseis Prüfgerätebau K.G. gemessen. Durch den Reaktionsraum wurde getrocknetes Kohlendioxid unter Atmosphärendruck mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std. geleitet bei einer lichten Weite des Gasdurchleitungsrohres von 2,5 cm.

Der Fehler der Gewichtsmessungen beträgt maximal $\pm 1\%$, die Temperaturschwankungen für jeweils eine Reaktionsisotherme betragen maximal $\pm 0,5^\circ$; die Reproduzierbarkeit der Temperatureinstellung zwischen verschiedenen Messreihen ist jedoch mit einem mittleren Fehler von $\pm 1,5^\circ$ behaftet. Um zusätzliche Fehler zu vermeiden, wurden deshalb die in den Tabellen 1, 3 und 8 angegebenen Zeit-Umsatz-Werte nicht aus mehreren Zerfallskurven durch Mittelwertbildung gewonnen, sondern es wurde für jede Temperatureinstellung jeweils eine Zerfallskurve mit mittlerer Reaktionsgeschwindigkeit ausgewählt und zur Auswertung herangezogen.

c) Röntgenographische Untersuchung

Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem Zählrohrgoniometer mit Zählrohrverstärker, Registrierschreiber und Impulszählwerk ausgeführt (Siemens "Kristalloflex II", Zählrohrtyp "Anton" mit Argonfüllung, Feinstruktur-Ölröhre mit Kobaltanode und Eisenfilter).

Es wurden die Integralbreiten der (200)- und (400)-Reflexe des bei der thermischen Dissoziation entstandenen Magnesiumoxids ausgemessen, die Beugungswinkel hatten für die verwendete Kobalt-K _{α} -Strahlung

die Werte $\vartheta_{\text{ref}} = 25^{\circ}10'$ und $\vartheta_{\text{ref}} = 58^{\circ}10'$. Die Betriebsspannung betrug 30 kV, der Röhrenstrom 10 mA, die Umlaufgeschwindigkeit des Goniometers $1/8^{\circ} \text{ min}^{-1}$ in 2ϑ , die Divergenzblende hatte die Einstellung 2 für die (200)-Reflexe bzw. 4 für die (400)-Reflexe, die Breite der Zählrohrblende betrug 0,2 mm. Die Korrektur der erhaltenen Integralbreiten wurde, den vergleichenden Untersuchungen von Tolksdorf¹³⁾ folgend, für die Überlagerung der K_{α_1} - und K_{α_2} -Reflexe nach dem Verfahren von Jones¹⁴⁾ durchgeführt, für die apparative Verbreiterung nach Schöning, van Niekerk und Haul¹⁵⁾ unter Verwendung eines Eichpräparates. Als Eichpräparat wurde ein bei 1600° C getempertes Magnesiumoxid in der Siebfraction 60-120 μ verwendet, das keine Reflexverbreiterung mehr aufwies.

Aus den Integralbreiten wurden die Teilchengrößen und reflexverbreiternden Gitterstörungen (Mittelwert der relativen Verzerrung der Gitterkonstanten senkrecht zur (100)-Kristallebene) nach Kochendörfer¹⁶⁾ bestimmt. Die verwendeten Formeln lauten:

$$\Lambda = \frac{\lambda(\beta_2 \cdot \cos \vartheta_2 \cdot \sin \vartheta_2 - \beta_1 \cdot \cos \vartheta_1 \cdot \sin \vartheta_1)}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \cos \vartheta_1 \cdot \cos \vartheta_2 (\sin \vartheta_2 - \sin \vartheta_1)}$$

$$\frac{da}{a} = \frac{\lambda(\beta_2 \cdot \cos \vartheta_2 - \beta_1 \cdot \cos \vartheta_1)}{\Lambda(\beta_2 \cdot \cos \vartheta_2 \cdot \sin \vartheta_2 - \beta_1 \cdot \cos \vartheta_1 \cdot \sin \vartheta_1)}$$

Es bedeuten:

Λ = mittlere Teilchengröße in Å

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung in Å

ϑ = Braggscher Winkel

β = korrigierte Integralbreiten in Radianten

a = Gitterkonstante

da = mittlere Abweichung der Gitterkonstanten vom Normalwert

Die relativen Fehler der gemessenen Größen sind bei der verwendeten Röntgenapparatur nach der eingehenden Fehlerbetrachtung von Trömel¹⁷⁾ wie folgt

anzusetzen: $\beta_1 \pm 1,5 \%$, $\beta_2 \pm 8 \%$, $\Lambda \pm 7,7 \%$. Bei den Gitterstörungen hängt der relative Fehler von der Teilchengröße und dem Betrag der Gitterstörung ab. Der absolute Fehler für $\frac{da}{a} = 0,3 \%$ wurde bei einer Teilchengröße von $220 \text{ \AA}$ mit $\pm 0,1$ ausgerechnet, er wird kleiner mit abnehmender Gitterstörung und zunehmender Teilchengröße. Für die hier vorliegenden Ergebnisse dürfte der maximale Fehler in dieser Größenordnung keinesfalls zu niedrig angesetzt sein. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse innerhalb der angewendeten Methode und sagen nichts über die Genauigkeit der Methode aus.

d) Elektronenmikroskopische Untersuchung

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Gerät der Firma Siemens und Halske ausgeführt. Zur Herstellung der Präparate wurden kleine Mengen der Probesubstanzen in Petroläther mit Ultraschall dispergiert und auf mit Kohlehäutchen überzogene Kupfernetze gebracht. Für die Heizpatrone wurden Platinnetze ohne Kohlehäutchen für die Präparation verwendet. Die elektronenmikroskopische Vergrößerung und die optische Nachvergrößerung der wiedergegebenen Aufnahmen sind jeweils aus dem Text und der Bildunterschrift zu entnehmen.

e) Untersuchung des Kohlendioxidaustauschs zwischen Gasphase und Magnesit unterhalb der Dissoziationstemperatur

Die Austauschversuche wurden mit der von Lommel²⁾ entwickelten und dort ausführlich beschriebenen Apparatur durchgeführt. Hierbei wird der

Reaktionsraum, in dem das Probenmaterial auf die gewünschte Austauschtemperatur aufgeheizt wird, von Kohlendioxid, das mit $^{14}\text{CO}_2$ indiziert ist, durchströmt. Das Austauschgas wird ständig in einem Kreislaufsystem umgepumpt und dabei durch Ausfrieren bei $-63,5^\circ\text{C}$ von etwaigen aus den Proben kommenden Wasserresten gereinigt; der Wasserdampfdruck beträgt maximal $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit werden die Proben vollständig zersetzt und die ^{14}C -Strahlung des dabei freigesetzten Kohlendioxids gemessen; dessen Strahlungsintensität in Vergleich zur Strahlungsintensität der Austauschatmosphäre ergibt den Austauschgrad der Proben. Der Fehler der Aktivitätsmessungen beträgt 2 %.

IV. Die thermische Dissoziation von Magnesit unter Einwirkung von Alkalisalzen

a) Thermogravimetrische Untersuchung

Die beschriebene Apparatur (s. S.13) liefert für die Zersetzungsreaktion von Magnesit zuverlässige, zur Charakterisierung der Wirksamkeit der verschiedenen Zusätze geeignete Messergebnisse, wenn die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß weder die Wärmezufuhr noch Diffusionseffekte beim Abtransport des entstehenden Kohlendioxids zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion werden. Eine Diffusionshemmung in den Abbauzonen der Magnesitbruchstücke durch das entstehende Magnesiumoxid ist auszuschließen (s.S.8); Diffusionshemmung durch zu dichte Packung des Probenmaterials und ungenügende Wärmezufuhr wurden durch genügend kleine Probeneinwagen und durch langsamen Reaktionsablauf bei entsprechend niedriger Temperatur vermieden.

1) Reaktionsbeschleunigung durch Alkalisalze

Tabelle 1 gibt zum Vergleich der reaktionsbeschleunigenden Wirksamkeit verschiedener Alkalisalze Halbwertszeiten^{x)} der Zersetzungsreaktion bei 550° C, 530° C und 510° C wieder. Die Zersetzungstemperatur des untersuchten Magnesits ohne Zusätze beträgt 550° C ($p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$). Bei dieser Temperatur kommt die Zerfallsreaktion nach etwa 3 Std. bei einem Abbau von etwa 15 % zum Stillstand; bei 560° C ist vollständiger Abbau möglich, die Halbwertszeit beträgt 78 Minuten. Wie die zahlreichen voneinander abweichenden Literaturangaben zeigen, ist die Dissoziationstemperatur von Magnesit in außerordentlichem

x) In Anlehnung an die für diese Arbeit benutzte Literatur wurde die Halbwertszeit als Vergleichsgröße gewählt. Die Reaktionen verlaufen nach 1. bzw. 2/3-Ordnung.

Maße materialabhängig.

Die Angaben in Tabelle 1 lassen erkennen, daß die zugesetzten Salze eine erhebliche Reaktionsbeschleunigung zugleich mit einer Erniedrigung der Zersetzungstemperatur bewirken. Die Zusätze mit der stärksten reaktionsbeschleunigenden Wirksamkeit erniedrigen auch die Zersetzungstemperatur am stärksten: NaNO_3 auf 460°C , NaJ und LiCl auf 470°C .

Tabelle 1

Halbwertszeiten der thermischen Dissoziation
von Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen

Zerfalls- temperatur	550° C	530° C	510° C
Zusatz	Halbwertszeit in Minuten		
LiCl	1,8	1,9	2,1
NaCl	6,0	10,8	50,5
NaBr	8,0	35,5	182
NaJ	2,2	3,5	5,5
NaNO_3	1,5	1,7	2,0
Na_2SO_4	121	-	-
Na_2CO_3	87	-	-
KCl	6,0	9,5	34,5
KBr	8,0	43,5	500
KJ	3,0	7,0	15,0
CsBr	3,0	5,0	7,3
CsJ	4,5	25,0	26
MgO	154	-	-
SiO_2	265	-	-

Untersuchungen an Cadmiumcarbonat¹⁾ hatten gezeigt, daß Alkalihalogenide die Zerfallsreaktion beschleunigen, ohne jedoch deren Gleichgewichtslage zu verändern. Da aber für diese Reaktion die

experimentell gefundenen Zersetzungstemperaturen bzw. Gleichgewichtsdrucke mit den thermodynamisch berechneten Werten ausgezeichnet übereinstimmen, ist die stark gehemmte Zerfallsreaktion des Magnesits hiermit nur bedingt vergleichbar. Die Wirksamkeit der Alkalisalze bei der Magnesitzersetzung könnte indessen so aufgefaßt werden, daß sie die Zerfallsreaktion in Richtung der thermodynamisch zu erwartenden Gleichgewichtslage verschieben.

Der Vergleich der in Tabelle 1 wiedergegebenen Halbwertszeiten mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Cadmiumcarbonat¹⁾ zeigt, daß die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Salzzusätze bei der Magnesitzersetzung noch erheblich stärker ausgeprägt ist als bei der Cadmiumcarbonat-Zersetzung, andererseits aber nicht die dort gefundene übersichtliche Gesetzmäßigkeit aufweist; dort stieg die Wirksamkeit der Halogenide von den Chloriden zu den Jodiden hin und nahm von den Natriumsalzen zu den Kaliumsalzen hin ab. Durchbrochen wurde dort diese Gesetzmäßigkeit erst bei den Cäsiumsalzen: Cäsiumbromid war wirksamer als Kaliumbromid, Cäsiumchlorid wirksamer als Cäsiumbromid.

Für den Magnesitzerfall ist bei höherer Temperatur (600° C, vgl. Tab.4, letzte Spalte) gleichfalls eine zunehmende Wirksamkeit vom Natriumchlorid zum Natriumjodid hin festzustellen. Die reaktionsbeschleunigende Aktivität der einzelnen Halogenide ist also in unterschiedlicher Weise temperaturabhängig.

Zur Feststellung, ob die Keimbildung die Zerfallsreaktion beeinflußt, wurden Zersetzungsversuche mit Magnesiumoxidzusätzen gemacht. Das Magnesiumoxid war durch fünfstündiges Erhitzen des Handelsprodukts "Magnesiumcarbonat p.a." auf 800° C hergestellt worden und wurde gleichfalls im Verhältnis 1:1 zugemischt. Es zeigte sich, daß die Zerfallsreaktion beschleunigt wird und bei 550° C vollständig abläuft; die

Zersetzungstemperatur wird allerdings nur wenige Grad erniedrigt. Die Abbaureaktion wird somit durch die Oxidkeimbildung beeinflußt.

In gleicher Weise wurden Versuche mit Zusatz geglühter Kieselsäure gemacht, um den Einfluß der Kieselsäure-Verunreinigung im untersuchten Mineral (Analyse s.S.11) abschätzen zu können. Es wurde eine sehr geringe Zerfallsbeschleunigung ohne Erniedrigung der Zersetzungstemperatur festgestellt (vgl. Tab.1).

Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Wirkung der Salze dadurch zustande kommt, daß Ionen der zugesetzten Salze in den Magnesit eindiffundieren und durch Erzeugung von Fehlordnungszentren den Zerfall erleichtern. Diese Annahme wird durch folgende Versuche gestützt. Magnesit wurde in etwa 3,5 Minuten mit Natriumjodid bis zur beginnenden Zersetzung aufgeheizt, abgeschreckt und das Natriumjodid mit Methanol bis zur Jodidfreiheit (Nachweis mit Silbernitrat-Lösung) ausgewaschen. Bei der anschließenden vollständigen Zersetzung des derart behandelten Präparats ergab sich gleichfalls eine Zersetzungsbeschleunigung; die Halbwertszeit betrug 4,5 Minuten gegenüber 19 Minuten bei zusatzfreiem Magnesit (Zersetzungstemperatur 600°C , s. Tab. 4, letzte Spalte). Kontrollmessungen mit zusatzfreiem Magnesit, der im Übrigen in der gleichen Weise wie das mit Natriumjodid versetzte Probenmaterial behandelt worden war, wurden durchgeführt und ergaben keine Zerfallsbeschleunigung. Weiterhin wurde Magnesit mit Natriumjodid 4 Stunden auf 450°C erhitzt (in Kohlendioxidatmosphäre) und wiederum das Salz nach dem Abkühlen mit Methanol bis zur Jodidfreiheit ausgewaschen. Auch bei diesem Präparat wurde die Zerfallsreaktion beschleunigt, die Halbwertszeit betrug 6,5 Minuten (600°C , s. Tab.4, letzte Spalte). Kontrollmessungen mit in gleicher Weise getempertem und mit Methanol behandeltem zusatzfreiem Magnesit ergaben wiederum keine Zerfallsbeschleunigung.

2) Kinetische Auswertung der Reaktionsisothermen

Die kinetische Auswertung der thermogravimetrischen Messungen sollte weiteren Aufschluß über die Reaktion geben, da sich häufig aus dem Zeitgesetz einer Reaktion modellmäßige Vorstellungen über ihren Mechanismus ableiten lassen. So entspricht als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Reaktion der 0. Ordnung ($-dc/dt=k$) das Verdampfen an einer Oberfläche gleichbleibender Größe oder die Abhängigkeit von der Wärmezufuhr bei konstantem Wärmegefälle in der Probe; der $1/3$ -Ordnung ($-dc/dt=k \cdot c^{1/3}$) entspricht ein Diffusionsvorgang, der $2/3$ -Ordnung ($-dc/dt=k \cdot c^{2/3}$) die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der zur Zeit t vorhandenen Phasengrenzfläche, die entsprechend der Volumenabnahme des Reaktionsgutes abnimmt, der 1. Ordnung ($-dc/dt=k \cdot c$) ein monomolekularer Zerfall, bei dem das gesamte Reaktionsgut gleicherweise für die Reaktion zur Verfügung steht.

Die kinetische Auswertung der Zerfallsisothermen konnte, den apparativen Gegebenheiten entsprechend, nur für langsamen Reaktionsverlauf durchgeführt werden. Nur dadurch war sicherzustellen, daß nicht die Wärmezufuhr zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurde und die Aufheizzeit der Proben bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur vernachlässigt werden konnte. Da die Reaktionsgeschwindigkeit, bei stets gleichem Kohlendioxiddruck für alle Versuche, nur durch die Wahl der Reaktionstemperatur variiert werden konnte, liegt diese für die ausgewerteten Isothermen je nach Aktivität der Zusätze zwischen 460°C und 550°C . Die kinetische Auswertung wurde auf graphischem Weg durchgeführt, indem die in Tabelle 3 aufgeführten Werte der seit Reaktionsbeginn zur Zeit t_0 verstrichenen Zeit t , gemäß den integrierten Zeitgesetzen der 0., $1/3$ -, $2/3$ - und 1. Ordnung, gegen die jeweils noch vorhandene Menge des Reaktionsgutes c , bzw. gegen $c^{2/3}$, $c^{1/3}$ oder $\log c$ aufgetragen wurden und

auf Proportionalität geprüft wurde. Die gefundenen Zeitgestze sind in Tabelle 2 wiedergegeben und aus den graphischen Darstellungen in Abbildung 1 -6 zu entnehmen.

Tabelle 2

Reaktionsordnung der thermischen Dissoziation
von Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen

Präparat	Reaktions- temperatur	Reaktions- ordnung
Magnesit + LiCl	470° C	2/3
Magnesit + NaCl	510-530° C	1
Magnesit + NaBr	530° C	1
Magnesit + NaJ	470° C	2/3
Magnesit + NaNO ₃	460° C	2/3
Magnesit + NaSO ₄	550° C	1
Magnesit + KCl	510-530° C	1
Magnesit + KBr	530° C	1
Magnesit + KJ	510° C	2/3
Magnesit + CsBr	510° C	1
Magnesit + CsJ	510° C	2/3
Magnesit ohne Zus.	550-565° C	2/3

Bei zusatzfreiem Magnesit verlaufen die Abbaui-
sothermen nach einer 2/3-Ordnung. Zu Beginn der
Reaktion zeigt sich eine leichte Zunahme der Reakti-
onsgeschwindigkeit. Diese Erscheinung ist bei zahl-
reichen Reaktionen des Typs $AB_{\text{fest}} \rightarrow A_{\text{fest}} + B_{\text{gasf.}}$
bekannt¹⁸⁾ und kennzeichnet eine Autokatalyse durch
Keimbildung bzw. Keimwirkung¹⁹⁾. Der Wendepunkt der
gefundenen Abbaui-thermen liegt bei 30-40 % Umsatz,
die autokatalytische Startphase ist bei niedrigeren
Temperaturen ausgeprägter. Aus den Ergebnissen läßt
sich ersehen, daß bei dem benutzten Probenmaterial
unter den vorliegenden Abbaubedingungen die Reaktion

in den einzelnen Magnesitpaltstücken gleichmäßig ohne nennenswerte Störung durch Rißbildungen von außen nach innen voranschreitet. Weiterhin ist zu ersehen, daß für eine Reaktionsbeschleunigung nicht allein die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidkeime sondern auch der Keimbildungsprozess von Bedeutung sein wird.

Die gleiche für den Idealfall zu erwartende 2/3-Ordnung wird auch bei der Zersetzung mit den beiden am stärksten wirksamen Zusätzen Natriumnitrat und Lithiumchlorid und bei den ebenfalls sehr wirksamen Jodidzusätzen gefunden; die Zerfallsisothermen zeigen hierbei wiederum die typische Startphase, in der die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt. Diese ist besonders bei den Jodiden stark ausgeprägt. Der Wendepunkt der Kurven liegt wieder bei 30-40 % Umsatz, er verschwindet erst mit sehr beschleunigtem Zersetzungsverlauf, für Natriumnitrat und Lithiumchlorid bei Reaktionstemperaturen oberhalb 490° C (Halbwertszeiten ca. 5 min), für die Jodide oberhalb 530° C (Halbwertszeiten zwischen 3,5 und 25 min).

Für alle genannten Zerfallskurven gilt das gefundene Zeitgesetz wie zu erwarten erst oberhalb des Geschwindigkeitsmaximums, das bedeutet nach Abschluß der Ausbildung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsfläche. Auch danach ist die Übereinstimmung der Messwerte mit dem Zeitgesetz umso besser, je geringer der Geschwindigkeitsanstieg im Anfangsstadium der Reaktion war; sonst ist eine geringfügige Verschiebung der Reaktionsordnung gegen kleinere Exponenten von c festzustellen. Diese Erscheinung läßt sich in Anlehnung an Cremer und Nitsch²⁰⁾, die ähnliche Beobachtungen beim Calzitabbau (ohne Zusätze) machten, so deuten, daß durch die verzögerte Keimbildung der Zerfall nicht an allen Magnesitkristallen gleichzeitig in gleichem Umfang einsetzt. Dadurch aber

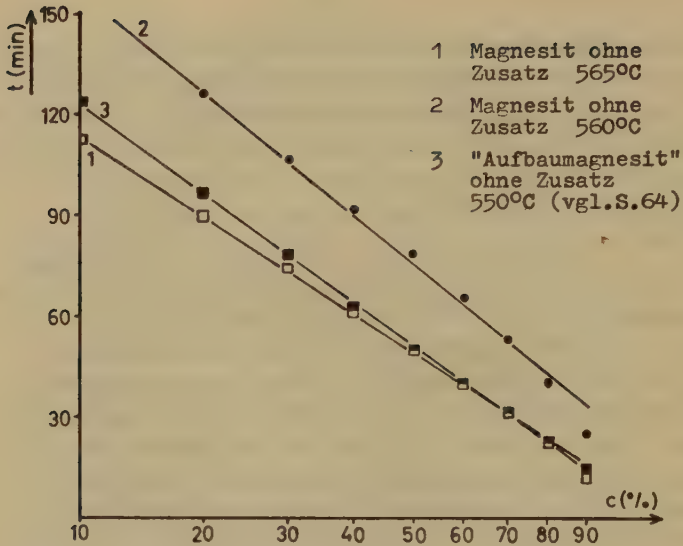


Abb.1 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion
 $c^{1/3} = f(t)$

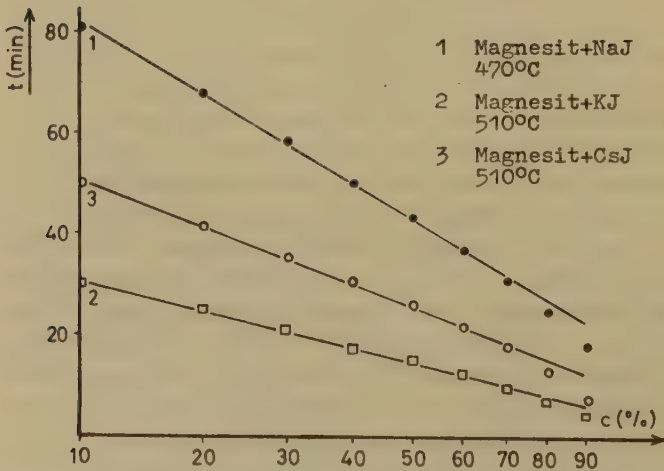


Abb.2 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion
 $c^{1/3} = f(t)$

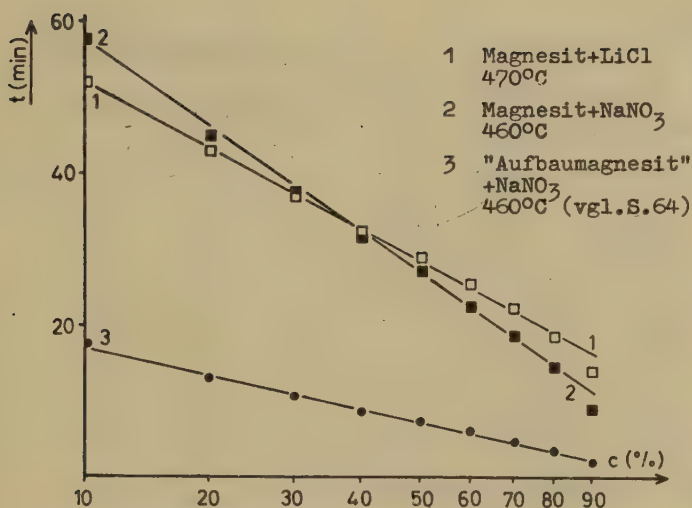


Abb. 3 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion
 $c^{1/3} = f(t)$

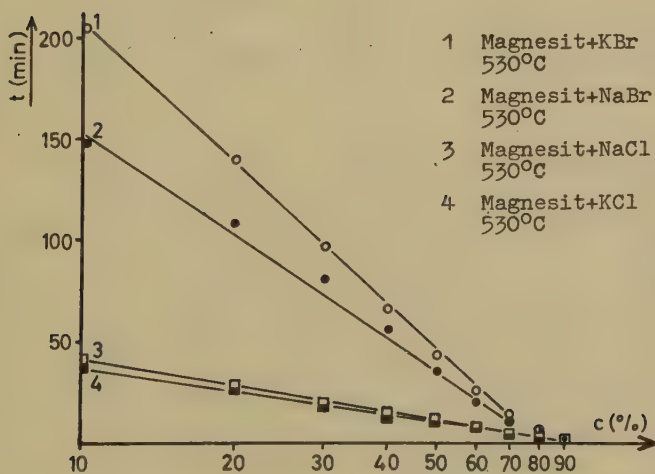


Abb. 4 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion
 $\log c = f(t)$

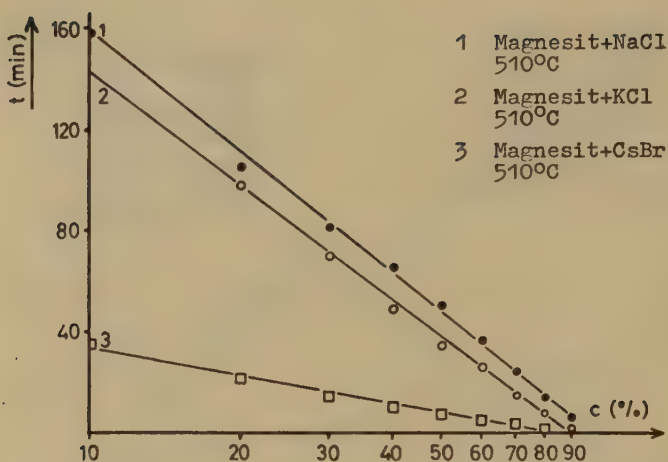


Abb. 5 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion
 $\log c = f(t)$

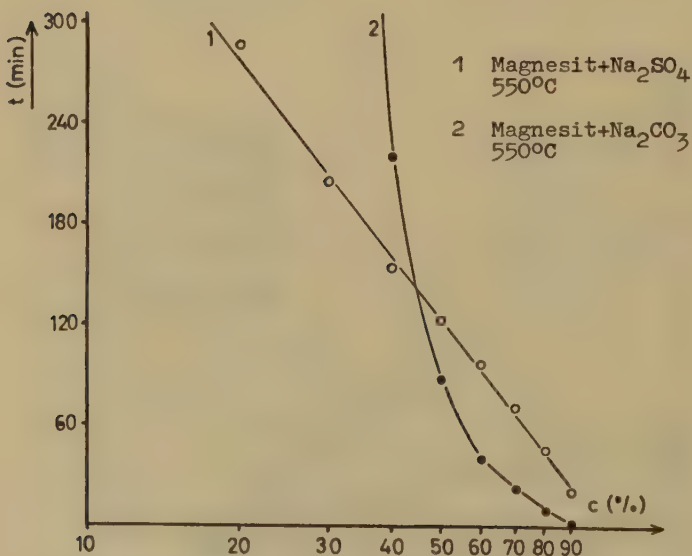


Abb. 6 Kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion
 $\log c = f(t)$

Tabelle 3

Zeit-Umsatz-Werte zu den Abbildungen 1 - 6

(Zeit in Minuten, Umsatz in Prozent, Zusätze und Reaktionstemp. siehe Angaben bei den Messreihen)

Umsatz	R e a k t i o n s z e i t					
	LiCl 470°C	NaCl 530°C	NaCl 510°C	NaBr 530°C	NaJ 470°C	NaNO ₃ 460°C
10	14,0	1,5	6,5	2,6	18,0	9,2
20	18,5	3,5	14,0	6,3	24,5	14,5
30	22,3	5,5	24,5	11,0	30,8	18,5
40	25,5	8,0	37,0	21,0	36,7	22,5
50	29,0	10,8	50,5	35,5	43,0	27,0
60	32,5	15,0	66,0	56,5	50,0	31,5
70	37,0	20,0	81,5	81,0	58,0	37,5
80	43,0	28,0	106,0	109,0	67,5	45,0
90	52,0	41,0	159,0	148,0	81,0	57,5

	Na ₂ SO ₄ 550°C	Na ₂ CO ₃ 550°C	KCl 530°C	KCl 510°C	KBr 530°C	KJ 510°C
10	20,0	2,5	1,5	3,5	2,8	4,2
20	44,0	10,0	3,0	8,5	7,5	7,0
30	70,0	22,0	5,0	15,0	15,0	9,7
40	95,0	40,0	7,0	26,5	27,0	12,2
50	121,0	87,0	9,5	34,5	43,5	15,0
60	154,0	220	13,0	49,0	66,0	17,2
70	205	-	18,0	70,5	98,0	21,0
80	286	-	25,0	98,0	141,0	25,0
90	-	-	36,5	-	206	30,0

	CsBr 510°C	CsJ 510°C	- 565°C	- 560°C	- x) 550°C	NaNO ₃ ^{x)} 460°C
10	1,2	8,0	12,0	25,0	14,0	1,9
20	2,4	13,0	22,0	40,0	22,5	3,4
30	3,7	18,0	31,0	53,0	31,0	4,6
40	5,3	22,0	40,5	65,0	40,0	6,0
50	7,3	26,0	50,5	78,0	50,0	7,4
60	10,0	30,5	61,0	91,0	63,0	8,8
70	14,5	35,5	74,0	106,0	78,0	10,6
80	21,5	41,5	90,0	126,0	97,0	13,0
90	35,5	50,0	113,0	-	124,0	17,5

x) Bei diesen Präparaten handelt es sich um recarbonatisiertes Magnesiumoxid, vgl. hierzu S.64

würde der makroskopisch ermittelte Reaktionsverlauf, trotz gleichartiger Reaktionsweise der einzelnen Magnesitbruchstücke, von der $2/3$ -Ordnung im Sinne einer zu langsam einsetzenden und zu langsam abklingenden Reaktion abweichen, d. h. in der Richtung kleinerer Werte von n in dem Zeitgesetz $dc/dt = k \cdot c^n$.

Bei allen anderen Zusätzen findet sich ein Zeitgesetz 1.Ordnung. Keine der nach dieser Ordnung verlaufenden Reaktionen zeigt einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit während ihrer Anfangsphase, auch nicht bei langsamstem Reaktionsverlauf. Daraus ist ersichtlich, daß für diese Gruppe von Zusätzen gegenüber den zuerst beschriebenen eine Hemmung der Oxidkeimbildung keine oder nur eine geringere Bedeutung für die Zerfallsreaktion gewinnt. Hierdurch können auch die gefundenen Zeitgesetze folgendermaßen ihre Erklärung finden.

Bachmann⁶⁾ konnte durch Beobachtungen von teilweise abgebautem Magnesit im Polarisationsmikroskop, in dem sich das stark doppelbrechende Magnesiumcarbonat vom isotropen Magnesiumoxid gut unterscheiden läßt, zeigen, daß der Abbau vom Rande der Kristalle gegen das Innere voranschreitet. Die als scharfe Linie sichtbare Phasengrenze verläuft jedoch durch Störungen im Kristallbau und entstehende Risse oft in sehr unregelmäßiger Form. Weiterhin konnte er an Wassereinschlüssen, die in natürlichem Magnesit stets mit bis zu 0,5 % enthalten sind, zeigen, daß das unzersetzte Carbonat völlig gasundurchlässig ist. Die Zerfallsreaktion ist somit nur an der Phasengrenzfläche möglich; dementsprechend kann eine Reaktion 1.Ordnung nicht so gedeutet werden, daß jeweils das gesamte Reaktionsgut gleicherweise für die Reaktion zur Verfügung steht, der Zerfall also im ganzen Kristall gleichzeitig einsetzt.

Von diesen Untersuchungen her kann für die hier vorliegenden kinetischen Messungen folgende Deutung gegeben werden:

Bei den Reaktionen, die nach der $2/3$ -Ordnung verlaufen, schreitet die Reaktionszone gleichmäßig vom Rand der Kristalle gegen das Innere fort, weil die Unregelmäßigkeiten im Kristallbau und die entstehenden Risse zwar die Phasengrenzfläche vergrößern, jedoch ohne zugleich die Reaktionsfläche zu vergrößern, da infolge der Keimbildungshemmung die Abbaufont über diese Stellen hinweggegangen ist, ehe dort die Reaktion voll einsetzen konnte.

Bei den Reaktionen hingegen, die nach der 1.Ordnung verlaufen, tritt die Hemmung der Keimbildung weniger oder überhaupt nicht in Erscheinung, die gesamte, durch die auftretenden Risse vergrößerte Phasengrenzfläche steht für die Reaktion zur Verfügung, die dementsprechend zunächst mit größerer Geschwindigkeit verläuft, im Endstadium jedoch rascher abklingt, als für den idealen Fall zu erwarten wäre. Das bedeutet aber eine Verschiebung in Richtung größerer Werte des Exponenten von c im Zeitgesetz, würde also die gefundene Reaktionsordnung erklären. Hinzuzufügen wäre, daß auch Cremer, Allgeuer und Aschenbrenner⁴⁾ für den Abbau von künstlichem Magnesit im Vakuum eine Reaktion 1.Ordnung gefunden haben.

Eine andere Deutung für das gefundene Zeitgesetz 1.Ordnung wäre die Annahme, daß die reaktionsbeschleunigende Wirksamkeit der Salze nur die Randzonen der Magnesitbruchstücke erfaßt, und dadurch die Reaktionen stärker einsetzen und im weiteren Verlauf rascher abklingen, als einer $2/3$ -Ordnung entspräche. Diese Deutung läßt sich jedoch nicht mit den später behandelten elektronenmikroskopischen Befunden vereinbaren (vgl. Kap.IV, c).

Das Zeitgesetz 1.Ordnung stimmt mit den Messwerten am besten für die Zusätze Na_2SO_4 , NaCl und KCl überein, für NaBr und KBr besteht befriedigende Übereinstimmung erst ab ca. 30 % Umsatz; vorher verläuft die Reaktion langsamer, als es dieser Ordnung entspricht. Wenn die oben gegebene Deutung für das Zustandekommen der ermittelten Reaktionsordnungen zutrifft, liegt also auch bei den Bromiden gegenüber den Chloriden eine Keimbildungshemmung vor.

Für die Zusätze MgO und Na_2CO_3 konnte keine zutreffende Reaktionsordnung ermittelt werden. Die Zerfallsisothermen mit MgO -Zusatz verlaufen fast linear, also annähernd nach der 0.Ordnung. Mit Na_2CO_3 -Zusatz dagegen setzt die Reaktion sofort kräftig ein, fällt aber sehr bald außerordentlich stark ab, so daß am ehesten noch die 3.Ordnung formal zutreffend wäre. Dem Kurvenverlauf nach liegt also in diesem Fall keine, oder mindestens gegenüber allen anderen Zusätzen die geringste Keimbildungshemmung vor. Dennoch ist die Reaktion nur mäßig beschleunigt und klingt bei der Reaktionstemperatur 550°C nach 65 % Umsatz bereits weitgehend ab (zur Deutung dieser Erscheinung vgl. Kap.VI).

Zusammenfassend ist über die kinetische Auswertung der gemessenen Zerfallskurven zu sagen, daß eine erhebliche Beeinflussung der Reaktion durch Keimbildungsvorgänge zu erkennen ist. Die einzelnen Salzzusätze hemmen die Oxidkeimbildung in verschiedenem Maße, für die Halogenide ansteigend von den Chloriden zu den Jodiden.

Es liegt nunmehr nahe, die in Tabelle 1 angegebenen Halbwertszeiten zusammen mit den von Doiwa und Fischbach¹⁾ bei der Cadmiumcarbonat-Zersetzung gemessenen Halbwertszeiten so zu interpretieren, daß die makroskopisch gefundene Reaktionsbeschleunigung das Resultat ist aus der Überlagerung einer Keimwachstumsförderung und einer gleichzeitigen Keimbildungshemmung.

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Halbwertszeiten lassen sich widerspruchslös deuten, wenn man annimmt, daß durch die Alkalihalogenide, zunehmend in der Richtung von den Chloriden zu den Jodiden und abnehmend mit steigendem Atomgewicht des Kations, das Keimwachstum beschleunigt und die Keimbildung gehemmt wird; wenn man weiterhin annimmt, daß die Keimbildungshemmung mit steigender Zerfallstemperatur geringer wird.

In dieser Deutung würde, entsprechend den gemessenen Halbwertszeiten, bei NaBr-Zusatz, trotz Zunahme der Keimwachstumsgeschwindigkeit wegen der zugleich verstärkten Keimbildungshemmung, gegenüber NaCl-Zusatz keine Reaktionsbeschleunigung eintreten, während dagegen bei NaJ-Zusatz die Zunahme der Keimwachstumsgeschwindigkeit überwiegen würde. Mit abnehmender Keimbildungshemmung bei zunehmender Zerfallstemperatur würde dann die reaktionsbeschleunigende Wirksamkeit der Zusätze in der Richtung NaCl - NaBr - NaJ zunehmen (s. Tabelle 4, S.33). Entsprechendes ließe sich zu den anderen Messergebnissen anführen. Bei der Cadmiumcarbonat-Zersetzung würde die Keimbildungshemmung weniger ins Gewicht fallen und sich erst für die Caesiumsalze bei den Halbwertszeiten bemerkbar machen.

Weiterführende Untersuchungen müssen zeigen, ob dieser Deutungsversuch aufrecht zu erhalten und von den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen her zu erklären ist.

b) Röntgenographische Untersuchung der Abbauprodukte

Es war nunmehr von größter Bedeutung, Aufschluß über die Struktur der bei der Zersetzung entstehenden Reaktionsprodukte zu gewinnen. Es wurden daher röntgenographisch Teilchengrößen und Gitterstörungen an Magnesiumoxid-Präparaten bestimmt, die bei einer Reaktionstemperatur von 600°C hergestellt worden waren. Die Erhitzungszeiten wurden möglichst kurz gehalten, jedoch so, daß die Zersetzung vollständig war. Sie betrugen in der Regel 20 - 30 Minuten; längere Heizdauer führt jedoch nicht zu einer nennenswerten Teilchenvergrößerung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt, zum Vergleich sind die zugehörigen Halbwertszeiten angegeben.

Es zeigt sich, daß in Gegenwart der Salzzusätze erheblich größere Oxidteilchen entstehen; für die Gitterstörungen allerdings ist kein direkter Zusammenhang mit der Teilchengröße im Sinne abnehmender Gitterfehler bei zunehmender Teilchengröße zu erkennen.

Die Ergebnisse stimmen gut mit den Teilchengrößenbestimmungen an Cadmiumoxid überein¹⁾. Hier wächst der Teilchendurchmesser durch Einwirkung von Natriumchlorid und Natriumbromid etwa um den Faktor 2, dort etwa um den Faktor 1,5, hier durch Natriumjodid etwa um den Faktor 4, dort etwa um den Faktor 5. Messungen der Gitterstörungen an Cadmiumoxid lieferten bei zusatzfreiem Abbau 0,08 %, bei Natriumchlorid-Zusatz 0,1 %; für die übrigen Zusätze ließen sich die Messungen nicht auf Gitterstörungen hin auswerten.

Die Angaben in Tabelle 4 stehen in bester Übereinstimmung mit den aufgrund der reaktionskinetischen Messungen nahegelegten Aussagen und dürfen als Bestätigung gewertet werden. Eine Reaktionsbeschleunigung durch erhöhtes Keimwachstum bei gleichzeitiger Hemmung der Keimbildung muß zu größeren Teilchen des

Reaktionsproduktes führen. Der Vergleich mit den zugehörigen Halbwertszeiten zeigt, daß die Zunahme der Teilchengröße der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht.

Tabelle 4

Kristallitgrößen und Gitterstörungen von
Abbauprodukten der thermischen Zersetzung
von Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen

(Röntgenographische Bestimmungen^{x)} nach
Kochendörfer, Zerfallstemperatur 600°C)

Präparat	Kristallit- größe	Gitter- störung	Halbwerts- zeit
Magnesit ohne Zusatz therm. zersetzt	120 Å	0,23 %	19,0 min
Magnesit+NaCl therm. zers.	230 Å	0,39 %	2,7 min
Magnesit+NaBr therm. zers.	270 Å	0,00 %	2,3 min
Magnesit+NaJ therm. zers.	480 Å	0,24 %	2,0 min
Magnesit+NaNO ₃ therm. zers.	610 Å	0,01 %	1,0 min
Magnesit + NaJ 4 Std. 450° C, nach Auswaschen therm. zersetzt	300 Å	0,32 %	6,5 min
Magnesit + NaJ erhitzt bis Zerfallsbeginn, nach Auswaschen therm. zersetzt	140 Å	0,62 %	4,5 min

x) Fehlerbetrachtung s. S. 15

Auch die gemessenen Gitterstörungen lassen sich gut mit den reaktionskinetischen Auswertungen in Einklang bringen, wenn man ansetzt, daß erhöhte Keimbildung die Entstehung von Fehlern im Gitterbau begünstigt, während verstärkte Hemmung der Keimbildungsvorgänge ein weniger gestörtes Keimwachstum fördert. Damit wäre es möglich, anhand der gemessenen Gitterstörungen abzuschätzen, in welchem Maß eine Keimbildungshemmung die makroskopisch gefundene Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst hätte, deren Gesamtbilanz sich aus der Überlagerung von Keimwachstums- und Keimbildungsgeschwindigkeit ergeben hätte. Dies führte dann zu den gleichen Aussagen wie S.31, daß bei der Einwirkung von Natriumbromid, verglichen mit Natriumchlorid und Natriumjodid, die Keimbildungshemmung gegenüber der Keimwachstumssteigerung für den Gesamtverlauf der Reaktion stark ins Gewicht fällt.

Das Präparat, das mit Natriumjodid 4 Stunden bei 450°C getempert worden war und nach Auswaschen des Salzes abgebaut wurde (vgl. S.20), weist bei mäßiger Reaktionsbeschleunigung (geringer als bei Natriumchlorid-Zusatz) eine starke Teilchenvergrößerung auf. Im Sinne der oben gegebenen Deutung kann man annehmen, daß bei dieser Behandlung sich bereits eine beträchtliche Einwirkung des Natriumjodids auf den Magnesit ergibt, die sich jedoch beim Zerfall derart auswirkt, daß die Keimbildungshemmung gegenüber der Keimwachstumssteigerung überwiegt, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei direkter Beeinflussung der Abbaureaktion durch dabei zugegebenes Natriumjodid. Hierauf wird bei der zusammenfassenden Diskussion der Versuche (Kap.VI) noch näher eingegangen.

Das Präparat, das mit Natriumjodid bis zum Zersetzungsbeginn erhitzt worden war (vgl. S.20) und

gleichfalls nach Auswaschen des Zusatzes abgebaut wurde, weist wiederum eine mäßige Reaktionsbeschleunigung auf, jedoch nur eine sehr geringe Teilchenvergrößerung. Man kann annehmen, wiederum im Sinne der oben gegebenen Deutung, daß durch die kurze Erhitzungszeit bis zum Zersetzungsbeginn (3,5 min) der Einfluß des Natriumjodids insgesamt gering bleibt, daß sich jedoch für die nachfolgende Zerfallsreaktion die dadurch bewirkte Keimwachstumssteigerung voll auswirkt, während die Keimbildungshemmung durch die beim Einsetzen der Reaktion bereits entstandenen Oxidkeime weitgehend zurückgedrängt ist.

Die gemessenen Gitterstörungen stehen, wiederum der oben gegebenen Deutung folgend, mit dieser Interpretation der beiden Versuche in guter Übereinstimmung; für das beim zweiten Versuch entstehende Reaktionsprodukt liegt der Betrag der Gitterstörung wesentlich höher, was einer weniger gehemmten Keimbildung entspräche.

Die geringe Teilchengröße des zweiten Präparates ließe sich auch so erklären, daß durch die kurze Dauer der Salzeinwirkung nur in den Randzonen oder nur bei einem Teil der Magnesitkristalle eine Zersetzungsbeschleunigung und damit verbundene Teilchenvergrößerung stattgefunden hätte, die sich bei der röntgenographischen Untersuchung, die den mittleren Teilchendurchmesser erfaßt, nur gering bemerkbar machte. Diese Erklärung ist jedoch auszuschließen, da sich ein solcher Reaktionsverlauf in den Zerfallskurven angezeigt hätte, was nicht der Fall war.

Die bei allen Reaktionen mit Salzzusätzen beobachtete Teilchenvergrößerung des entstehenden Oxids, könnte man auch so zu erklären versuchen, daß sich zunächst, wie bei erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, kleine, stark gestörte Kristallite bilden, die dadurch sehr instabil sind und leicht zu größeren Kristalliten zusammensintern.

Dieser Erklärungsversuch ist aus verschiedenen Gründen auszuschließen. Zunächst wegen der an den Zerfallskurven beobachteten Keimbildungshemmung, die sich gerade bei den Zusätzen am ausgeprägtesten zeigt, die die stärkste Teilchenvergrößerung hervorrufen. Auch bewirkt längeres Tempern von Oxidpräparaten sowohl mit als auch ohne Natriumjodidzusatz nur eine geringe Vergrößerung der Oxidteilchen¹⁾. Die gemessenen Gitterstörungen geben gleichfalls keinerlei Anhaltspunkte für eine derartige Erklärung. Weiterhin entstehen bei der durch Fremdgase wie Stickstoff oder Luft²¹⁾ beschleunigten Zersetzung von zusatzfreiem Magnesit keine größeren sondern eher kleinere Oxidteilchen als bei Abbau in Kohlendioxidatmosphäre. Besonders bei der stark beschleunigten Zersetzung im Vakuum bilden sich erheblich kleinere Teilchen; gerade aber in diesem Fall müßten, wenn der Erklärungsversuch zuträfe, große Magnesiumoxid-Kristallite entstehen, da die Keimbildung (vgl. S.7) begünstigt ist, und primär sehr energiereiche kleine Teilchen entstehen sollten, die dann weitestgehend zusammensintern würden.

Es ist durchaus denkbar, daß in beschränktem Umfang primär gebildetes Magnesiumoxid zu größeren kohärenten Gitterbereichen zusammenwächst. Es ist jedoch zu beachten, daß beim Magnesitabbau das Molvolumen des Reaktionsproduktes 2,5 mal kleiner ist als das des Ausgangsstoffes; das entstehende Oxid muß also eine Porosität von ca. 60 % aufweisen, wenn es wie Bachmann⁶⁾ zeigte, im äußeren Umriß Form und Größe des ursprünglichen Magnesitkorns beibehält. Bei einem so lockeren Gefüge ist das Zusammensintern der primär gebildeten Teilchen nur bei geometrisch günstiger Lage zu erwarten, würde daher nur in beschränktem Maße erfolgen. In weiterführenden Untersuchungen soll deshalb festgestellt werden, ob diese für den zusatzfreien Magnesitabbau bekannten Bedingungen sich auch bei Einwirkung von Salzzusätzen als zutreffend erweisen.

c) Elektronenmikroskopische Untersuchung des
Zerfallsvorgangs und der Abbauprodukte^{x)}

Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen vervollständigen und bestätigen die bisherigen Ergebnisse. Es wurden vergleichend reiner und mit Natriumnitrat versetzter Magnesit in einer Heizpatrone im Elektronenmikroskop zersetzt und die beim Zerfall auftretenden Veränderungen der Präparate beobachtet. Weiterhin wurden verschiedene der bei den thermogravimetrischen Messungen angefallenen Präparate untersucht, die zum Teil auch röntgenographisch vermessen worden waren.

1) Zersetzung von Magnesit im Elektronenmikroskop

Die in den Abbildungen a - f und a' - f' wiedergegebenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind miteinander streng vergleichbar (Abbildungen s. Bildteil). Bei Abb.a-c bzw. Abb.d-f handelt es sich stets um den gleichen Ausschnitt des gleichen Präparates in verschiedenen Zuständen. Die zugehörigen Feinbereichsbeugungsbilder Abb.a'-c' bzw. Abb.d'-f', alle mit gleicher elektronenmikroskopischer Einstellung aufgenommen, stammen jeweils genau aus dem abgebildeten Präparatausschnitt in einem ausgeblendeten Bereich von 2 μ Durchmesser. Bei den Durchstrahlungsaufnahmen Abb.a-c, e und f beträgt die elektronenmikroskopische Vergrößerung 20 000 : 1, die durch optische Nachvergrößerung auf 30 000 : 1 gebracht ist, bei der Dunkelfeldaufnahme Abb.d 8000 : 1, nachvergrößert auf 12 000 : 1.

Abb.a zeigt ein Kristallspaltstück von Magnesit II. Derartige Durchstrahlungsaufnahmen gestatten es nicht,

x) Herrn Dr. Friedrich Granzer und Herrn Diplomchemiker Ernst Urmann danke ich für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

eine räumliche Vorstellung des abgebildeten Objekts zu gewinnen, da im Elektronenmikroskop die Tiefenschärfe sehr viel größer ist als die Durchstrahlungstiefe. Dementsprechend stellen die erkennbaren Strukturen eine Projektion der elektronenmikroskopisch abbildbaren Konturen in eine Ebene dar. Es läßt sich daher nicht entscheiden, ob es sich bei den in Abb.a sichtbaren Strukturen nur um stufenförmige Spaltebenen oder auch um Inhomogenitäten des Kristalls handelt. Das zugehörige Feinbereichsbeugungsbild Abb.a', das wegen der geringen Durchstrahlbarkeit des Präparates nicht gut ausgebildet ist, läßt jedoch erkennen, daß das Objekt in der Größenordnung des ausgeblendeten Bereichs aus kohärentem Material besteht. Möglicherweise liegen auf dem größeren Kristallspaltstück von der Präparation her noch kleinere Kristallbruchstücke auf.

Bei vorsichtiger Erhitzung des abgebildeten Präparats in der Heizpatrone war zunächst keine Veränderung zu bemerken, nur, hervorgerufen durch die Erwärmung eine leichte Schwingungsbewegung des gesamten Objekts, die jeweils bei Erreichen einer konstanten Temperatur zum Stillstand kam. Kurz bevor die Heizpatrone eine Temperatur von 300°C erreicht hatte (hinzukommt für das Präparat noch die Erwärmung durch den Elektronenstrahl, der möglichst gering gehalten wurde), ging das Präparat in dem beobachteten Ausschnitt fast überraschend in wenigen Sekunden in den in Abb.b wiederzugebenden Zustand (aufgenommen bei 300°C der Heizpatrone) über. Hierbei war nur ein leichtes Flimmern und eine geringfügige Schrumpfung des gesamten Objekts zu erkennen. Das zugehörige Feinbereichs-Beugungsbild (wegen der schlechten Durchstrahlbarkeit nicht gut ausgebildet) zeigt ausschließlich Magnesiumoxid-Beugungsringe. Bei der in Abb.b sichtbaren feinen Granulierung handelt sich somit bereits um Magnesiumoxid-Kristallite in der

Größenordnung von schätzungsweise 30-50 Å, die, wie die Texturen in Abb.b' erkennen lassen, eine Vorzugsorientierung aufweisen.

Bei weiterem Aufheizen der Heizpatrone auf 500°C (für das Präparat kommt wiederum die Erwärmung durch den Elektronenstrahl hinzu) erfolgte eine ausgeprägte Kornvergrößerung auf einen Teilchendurchmesser von etwa 100 Å, wie die entsprechende Aufnahme Abb.c zeigt. Die Texturen des zugehörigen Beugungsbildes Abb.c' lassen erkennen, daß die Vorzugsorientierung der Kristallite hierbei erhalten blieb. Entsprechend dieser Kornvergrößerung müssen etwa 6-12 der zunächst gebildeten Magnesiumoxidpartikel zu einem neuen Kristallit zusammenwachsen; in gleichem Maße wachsen auch die Mikroporen im Präparat, die Durchstrahlbarkeit nimmt zu, und der gesamte Umfang des Kristallitverbandes schrumpft noch etwas zusammen. In Abb.c hat sich allerdings gegenüber Abb.b das gesamte Objekt geringfügig gedreht, wodurch der Umriss auch etwas verändert erscheint. Der Vorgang der Kornvergrößerung zeigte sich bei der Beobachtung durch eine starke, mehrere Sekunden andauernde Flimmerbewegung, Einzelheiten waren nicht zu erkennen. Dunkelfeldbeleuchtung des in Abb.c wiedergegebenen Präparates zeigte, daß es sich bei den sichtbaren Magnesiumoxidpartikeln um kohärente Gitterbereiche handelt. Die Erscheinung einer Vorzugsorientierung bei den unter den angegebenen Bedingungen entstehenden Magnesiumoxid-Kristalliten ist kein Einzelfall sondern reproduzierbar.

Abb.d zeigt in Dunkelfeldbeleuchtung einen Ausschnitt aus einem Präparat von Magnesit II, das mit sehr verdünnter methanolischer Natriumnitrat-Lösung benetzt worden war. Die Dunkelfeldaufnahme läßt die Kanten des Magnesitpaltstücks mit den kleinen Natriumnitrat-Kristalliten gut erkennen. Bei wechseln der Dunkelfeldbeleuchtung ließen sich jeweils andere

Natriumnitrat-Kristallite zum Aufleuchten bringen, so daß anzunehmen ist, daß das Natriumnitrat ziemlich gleichmäßig in kleinsten Partikeln über die gesamte Oberfläche des Magnesitspaltstücks verteilt war. Die Markierung im Präparat bezeichnet den in Abb.e wiedergegebenen Ausschnitt. Das zu Abb.d gehörige Feinbereichsbeugungsbild Abb.d' wie auch die Dunkelfeldaufnahme lassen wiederum erkennen, daß das Präparat in der Größenordnung des ausgeblendeten Bereichs aus kohärentem Material wechselnder Durchstrahlbarkeit bzw. Schichtdicke besteht.

Abb.e zeigt das gleiche Präparat nach Aufheizen der Heizpatrone auf 300° C. Die Zersetzung machte sich ähnlich wie bei dem vorher beschriebenen Präparat bemerkbar, nur dauerte die Flimmerbewegung einige Sekunden länger an und auch die Schrumpfung des gesamten Objekts schien etwas ausgeprägter zu sein. In Vergleich zu Abb.b liegt das Präparat in erheblich größeren Partikeln von schätzungsweise 100-150 Å vor, die visuell bei Dunkelfeldbeleuchtung beobachtet als kohärente Gitterbereiche erkennbar waren. Im zugehörigen Feinbereichsbeugungsbild Abb.e' (wegen der schlechten Durchstrahlbarkeit des Präparats wiederum nicht gut ausgebildet) sind die Beugungsringe bereits in Punkte aufgelöst, was gleichfalls gegenüber Abb.b besser ausgebildete Kristallite anzeigt, die jedoch bei diesem Präparat keine Vorzugsorientierung aufweisen. Von dem aufgetragenen Natriumnitrat (bei dieser Temperatur bereits geschmolzen) ist in Abb.e nichts zu erkennen.

Abb.f zeigt das Präparat nach Aufheizen der Heizpatrone auf 500° C. Der Übergang spielte sich ähnlich wie bei dem vorher beschriebenen Präparat ab, jedoch war die Flimmerbewegung erheblich stärker und dauerte einige Sekunden länger an. Wiederum erfolgte beträchtliche Kornvergrößerung auf etwa 300 Å mittleren Durch-

messer der Teilchen, die bei Dunkelfeldbeleuchtung als kohärente Gitterbereiche zu erkennen waren. Entsprechend sind die Beugungsringe in der zugehörigen Feinbereichsbeugungsaufnahme Abb.f' gegenüber Abb.e' stärker in einzelne Punkte aufgelöst.

In dem für Abb.f gewählten Ausschnitt des Präparats sind in der Randzone einige größere undurchstrahlbare, abgerundete Einschlüsse zu erkennen, bei denen es sich nicht um kristallinisches Material handelt, wie die Dunkelfeldbeleuchtung zeigte. Möglicherweise könnte es sich hierbei um geschmolzenes Natriumnitrat handeln.

2) Beobachtungen an Abbauprodukten

Bei den in Abb.g-m wiedergegebenen Durchstrahlungsaufnahmen beträgt die elektronenmikroskopische Vergrößerung 40 000 : 1, optisch nachvergrößert auf 60 000 : 1. Es handelt sich um Magnesiumoxidpräparate, die bei Zersetzung von Magnesit im Kohlendioxidstrom erhalten wurden. Die sichtbaren Teilchen stellen kohärente Gitterbereiche dar, wie bei Beobachtung unter Dunkelfeldbeleuchtung zu erkennen ist, und wie der Vergleich mit röntgenographisch bestimmten Teilchengrößen bestätigt.

Abb.g gibt ein Magnesiumoxidpräparat wieder, das bei 550° C unter Einwirkung von Natriumnitrat entstanden ist. Es weist besonders gut ausgebildete Kristallite auf, im Vergleich zu Präparaten, die mit anderen oder ohne Zusätze hergestellt wurden. Die Kristallite liegen in größeren Zusammenballungen vor, bei denen der äußere Umriß der ursprünglichen Magnesitbruchstücke weitgehend aufgelöst ist, was durch Präpariereinflüsse bedingt sein kann.

Abb.h-k geben ausgewählte charakteristische Präparate wieder, die unter Einwirkung von Alkalihalogeniden bei 550° C und 600° C hergestellt wurden.

Aufnahmen und Beobachtung derartiger Präparate lassen, wie bei zusatzfreiem Magnesitabbau, regellos gelagerte Magnesiumoxid-Kristallite erkennen, die in einem sehr porösen Verband den äußeren Umriß der ursprünglichen Magnesitbruchstücke beibehalten. Die Magnesiumoxidteilchen weisen vielfach abgerundete Formen auf, die besonders bei der niedrigeren Zersetzungstemperatur vorherrschen, und sind häufig miteinander verwachsen.

Abb.j und k geben eine Erscheinung wieder, die in einigen Fällen bei Einwirkung von Natriumchlorid und Natriumbromid beobachtet wurde. Vereinzelte der ursprünglichen Magnesitkörner zeigen nach Form und Teilchengröße der Magnesiumoxiddkristallite (jeweils rechte Bildhälfte) genau das Aussehen von Präparaten, die ohne Salzzusätze bei sonst gleichen Bedingungen erhalten wurden. Daraus ist zu schließen, daß die Einwirkung dieser Zusätze nur bei direktem Kontakt zwischen den Magnesit- und den Salzkörnern möglich ist, und andernfalls keine Teilchenvergrößerung erfolgt. Bei der Einwirkung von Natriumjodid wurde, möglicherweise durch dessen höheren Dampfdruck ^{x)}, bei keinem Präparat die gleiche Erscheinung beobachtet. Für die Kaliumhalogenide kann Entsprechendes nicht ausgesagt werden, da nicht genügend Beobachtungsmaterial vorliegt.

Die zwischen 550° C und 600° C mit Halogenidzusätzen hergestellten Präparate zeigen ein ähnliches Aussehen, wie die durch zusatzfreie Magnesitzersetzung bei höheren Temperaturen erhaltenen. Abb.l und m geben Aufnahmen solcher Präparate wieder für Zersetzungstemperaturen von 800° C und 900° C.

Der Vergleich von Präparaten, die mit gleichen Zusätzen einerseits bei 550° C andererseits bei 600° C

x) Einen Dampfdruck von 10^{-1} Torr erreicht: NaCl bei 752°C, NaBr bei 697°C, NaJ bei 597°C.

hergestellt wurden, zeigt für die niedrigere Temperatur erheblich größere Teilchen. Die von Cremer und Bachmann bei zusatzfreiem Magnesitabbau gemachten Beobachtungen (vgl. S.7) treffen also auch bei den vorliegenden Bedingungen zu.

Abb.n gibt ein Magnesiumoxidpräparat in der Vergrößerung von 20 000 : 1 wieder, das im Elektronenmikroskop bei einem Überschlagn durch Sublimation aus feinteiligem, sehr stark gittergestörten Magnesiumoxid entstand. Das Ausgangspräparat war bei 615° C durch Zersetzung von Magnesit II im Luftstrom gewonnen worden und wies nach den röntgenographischen Messungen eine Kristallitgröße von 150 Å und eine mittlere prozentuale Gitterverzerrung von 0,67 % auf. Die Abbildung wurde wegen der einzigartigen, auch an Magnesiumoxidrauchen nicht bekannten Kristallitformen zum Vergleich in diese Arbeit aufgenommen. Selbstverständlich war durch eine Beugungsaufnahme sichergestellt worden, daß es sich bei dem Präparat-ausschnitt tatsächlich um Magnesiumoxid handelt.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Magnesitabbau unter der Einwirkung der Salze offensichtlich nicht nach einem grundlegend verschiedenen Mechanismus verläuft als ohne diese Zusätze. Die Magnesiumoxidpartikel behalten gleicherweise in lockerer Anordnung die äußere Form des Ausgangsmaterials bei; sie stellen kohärente Gitterbereiche dar, unterscheiden sich jedoch von den aus Magnesiumoxidrauchen gewonnenen Würfeln und den bei der Sublimation entstehenden Formen (Abb.n) durch zahlreiche Abrundungen und Verwachsungen, die auf einen weniger störungsfreien Bildungsmechanismus schließen lassen. Die Größe der Magnesiumoxid-Kristallite ist stark von den Zerfallsbedingungen abhängig; die Teilchen, die aus dem gleichen Magnesitbruchstück entstanden sind, weisen jedoch keine Größenunterschiede auf, woraus zu schließen ist, daß in den Randzonen wie in der Mitte der

Magnesitkristalle gleiche Abbaubedingungen herrschen, die Wirkung der Salze also nicht auf die Randgebiete der Magnesitkörner beschränkt bleibt.

Beim Magnesitabbau im Vakuum treten keine Zwischenverbindungen und kein amorpher Zwischenzustand auf, sondern beim Zerfall des Magnesitgitters entsteht sofort das Oxidgitter; von den primär gebildeten Magnesiumoxidteilchen wachsen etwa 6 - 12 zu einem neuen köhärennten Teilchen zusammen. Deren unregelmäßige Formen werden hierdurch verständlich.

Diese für den Abbau im Vakuum zutreffenden Aussagen dürfen wohl auf den Abbau in Kohlendioxidatmosphäre ausgedehnt werden, der offensichtlich ganz analog nur mit stärker gehemmter Keimbildung verläuft.

Aus dem Gesagten ergibt sich folgende Interpretation für den Mechanismus des Magnesitzerfalls. Infolge der völligen Gasundurchlässigkeit des Magnesits (vgl. S.28), spielt sich die Reaktion nur im Bereich der Phasengrenze zwischen Magnesiumoxid und Magnesiumcarbonat ab, da nur hier Kohlendioxid ungehindert entweichen kann. Der Zerfall verläuft aber nicht derart, daß die Magnesitkristalle sich mit einer Schicht von ungeordnetem oder mindergeordnetem Magnesiumoxid umgeben, und im Verlauf der Reaktion das Volumen der Magnesiumcarbonatkerne unter gleichzeitiger Schrumpfung dieser Schicht abnimmt, bis sich das gebildete Magnesiumoxid zu einzelnen Kristalliten zusammenlagert. Vielmehr zeigen die Beobachtungen, daß die Magnesiumoxiddkristallite durch reguläres Keimwachstum entstehen, also durch Anlagerung von Mg^{2+} - und O^{2-} -Bausteinen an Kristallflächen und die dazu notwendigen Transportvorgänge in der Reaktionszone. Als Keim wäre eine anlagerungsfähige Gruppierung von Mg^{2+} - und O^{2-} -Bausteinen zu verstehen, die also bereits derart zusammengeordnet sind, daß neu sich anlagernde Ionen hierbei in einen niedrigeren Energiezustand übergehen.

Infolge des sehr viel geringeren Molvolumens des Reaktionsproduktes (Molvolumen Magnesit $28,1 \text{ cm}^3$, Molvolumen Magnesiumoxid $11,2 \text{ cm}^3$) werden die entstandenen Keime langsamer wachsen, als es der Verschiebung der Magnesitoberfläche gegen das Kristallinnere entspricht; sie werden daher nach einiger Zeit die Berührung mit der Phasengrenze verlieren und nicht mehr weiter an der Reaktion beteiligt sein. Die Größe der entstehenden Magnesiumoxid-Kristallite wird von der Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion und von der Keimdichte auf der jeweiligen Magnesitoberfläche abhängen.

Die primär gebildeten Magnesiumoxid-Kristallite unterliegen einem Alterungsprozess, bei dem die geometrisch günstig gelagerten Teilchen unter Energieabgabe zu einem einzigen Kristallit zusammenwachsen (s. Abb. b und c, bzw. e und f). Die Größe der sekundär gebildeten Magnesiumoxid-Kristallite hängt von der Größe der Primärteilchen ab. Dieser Alterungsprozess läuft bei Erhitzung auf 500°C bis 700°C fast momentan ab und somit bei der Zersetzung in diesem Temperaturbereich wohl gleichzeitig mit dem Zerfall.

In diesem Zusammenhang ist auf die in der Literatur kaum beachtete Erscheinung hinzuweisen, daß differential-thermoanalytische Kurven des Magnesitzerfalls^{x)} anschließend an den endothermen Ausschlag, der die Zerfallsreaktion anzeigt, einen kurzen exothermen Ausschlag aufweisen²¹⁾²²⁾. Dieser Effekt kann wohl so gedeutet werden, daß das zunächst bei niedrigerer Temperatur entstehende Magnesiumoxid durch die weiterschreitende Erhitzung einem rasch einsetzenden Alterungsprozess unterliegt und hierbei seine Überschußenergie ganz oder teilweise abgibt.

x) Beobachtet bei Zersetzung in Kohlendioxidatmosphäre, entsprechende Untersuchungen für den Abbau im Vakuum liegen nicht vor.

Der geschilderte Mechanismus dürfte bedingt sein durch das sehr verschiedene Molvolumen von Magnesit und Magnesiumoxid und durch dessen extrem hohe Gitterenergie (s. Tabelle 6). Er läßt verständlich erscheinen, daß die Zerfallsreaktion derart gehemmt ist und erst so weit oberhalb der theoretischen Dissoziations-temperatur einsetzt. Er macht weiterhin verständlich, daß der Reaktionsverlauf so außerordentlich materialabhängig ist und eine Beeinflussung der Keimbildung und der Beweglichkeit der Gitterbausteine durch Zusatzstoffe beträchtliche Rückwirkungen darauf zeigt.

V. Der Kohlendioxidaustausch zwischen Gasphase und Magnesit unterhalb der Dissoziationstemperatur^{x)}

Ein weiterer Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise der Salzzusätze bei der Zerfallsreaktion des Magnesits war von der Untersuchung des Kohlendioxidaustauschs von unzersetztem Magnesit mit der umgebenden Gasphase zu erwarten. Denn bei der großen Ähnlichkeit von Zersetzungs- und Kohlendioxidaustauschreaktion war damit zu rechnen, daß eine Einwirkung der Salze auf das Kristallgefüge des Magnesits sich gleicherweise bei beiden Vorgängen reaktionsbeeinflussend würde bemerkbar machen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind aus Tabelle 5 zu entnehmen. Bei den Angaben handelt es sich um den prozentualen Anteil der ausgetauschten Kohlendioxidmoleküle in den Proben. Die Austauschdauer betrug eine Stunde zuzüglich einer halben Stunde Anheizzeit bei einem Kohlendioxiddruck von 1500 Torr und den Austauschtemperaturen $450^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}$ und $495^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}$.

Die Werte in dieser Tabelle erscheinen sehr niedrig verglichen mit dem von Lommel²⁾ an Cadmiumcarbonat gemessenen Austausch, der im günstigsten Fall bei einer Austauschtemperatur von 340°C und sonst gleichen Bedingungen wie vorliegend für NaCl 9,5 %, NaBr 23,7 %, NaJ 76 % und KJ 7,3 % betrug.

Zur Beurteilung der hier vorgelegten Ergebnisse ist indessen zu beachten, daß es sich bei dem Cadmiumcarbonat um ein synthetisches Produkt handelte, bei dem, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, die mittlere Kantenlänge der Teilchen etwa $0,2\ \mu$

x) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Heinz Lommel meinen herzlichen Dank sagen für seine Hilfe bei der Durchführung der Austauschversuche.

beträgt. Bei dem Magnesit handelt es sich um ein zerkleinertes natürliches Material, die Bruchstücke haben eine Linearausdehnung bis zu 60μ , die kohärenten Gitterbereiche im Mittel mindestens 2μ , wie Elektronenbeugungsbilder erkennen lassen. Nimmt man an, daß die Grenzflächen der kohärenten Gitterbereiche als Oberflächen für den Kohlendioxidaustausch zur Verfügung stehen, was nach dem elektronenmikroskopischen Befund wahrscheinlich um Dimensionen zu hoch angesetzt ist, dann hätten die Magnesitteilchen, an denen der Austausch stattfindet, gegenüber den Cadmiumcarbonatteilchen das tausendfache Volumen, bzw. den zehnten Teil der relativen Oberfläche.

Tabelle 5

Kohlendioxidaustausch zwischen der Gasphase
und Magnesit in Gegenwart von Alkalisalzen

(Austauschzeit 1 Std., CO_2 -Druck 1500 Torr)

♦♦=====

Austauschtemperatur: 450° C 495° C

=====

Präparat	Austauschgrad	
=====		
Magnesit ohne Zus.	0,73 %	0,76 %
Magnesit + NaCl	2,38 %	2,42 %
Magnesit + NaBr	2,25 %	-
Magnesit + NaJ	1,56 %	1,59 %
Magnesit + NaNO ₃	8,96 %	-
Magnesit + Na ₂ SO ₄	1,20 %	-
Magnesit + Na ₂ CO ₃	15,00 %	25,60 %
Magnesit + KCl	1,87 %	1,90 %
Magnesit + KBr	1,19 %	1,26 %
Magnesit + KJ	1,16 %	1,19 %

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen ist einerseits der bei den Zusätzen Natriumnitrat und

Natriumcarbonat gemessene Austauschgrad in der kurzen Reaktionszeit schon außerordentlich hoch. Andererseits sind die hier vorliegenden Bedingungen sehr günstig, um Aufschluß über die gesuchten Reaktionsmechanismen zu erhalten, da zu erwarten ist, daß der Gesamtverlauf der Austauschreaktion nicht durch eine Volumendiffusion sondern durch die Vorgänge an der Phasengrenzfläche bestimmt wird.

Für die Elementarschritte der Austauschreaktion ist anzusetzen, daß der einleitende Vorgang die Abgabe eines Kohlendioxidmoleküls in die Gasphase ist, was nach einem statistischen Zeitmittelwert die Aufnahme eines energieärmeren Kohlendioxidmoleküls aus der Gasphase nach sich zieht. Je nach Stärke der Bewegungsvorgänge im Anionenteilgitter des Kristalls wird das aufgenommene Kohlendioxid an der Austauschstelle oder in deren unmittelbarer Umgebung verbleiben oder durch Diffusion in das Kristallgitter eindringen.

Verlaufen diese Diffusionsvorgänge schnell gegenüber den Austauschvorgängen in der Phasengrenzfläche, so wird sich, nachdem sich in der Kristalloberfläche eine konstante Belegungsdichte mit Kohlendioxid, das aus der Gasphase stammt, eingestellt hat, für den Austauschgrad zunächst eine lineare Abhängigkeit von der Austauschzeit ergeben. Mit zunehmendem Austauschgrad wird diese Abhängigkeit in steigendem Maße im Sinne einer geringeren zeitlichen Zunahme des Austauschgrades verschoben werden, da der erneute Austausch von Kohlendioxidmolekülen, die bereits aus der Gasphase stammen, stärker ins Gewicht fallen wird.

Verlaufen andererseits die Austauschvorgänge, in der Phasengrenzfläche rasch gegenüber der Volumendiffusion im Anionenteilgitter, so wird der Austauschgrad eine durch ein Diffusionsgesetz bestimmte Funktion der Zeit sein.

Verlaufen beide Teilvorgänge größenordnungsmäßig gleich schnell ab, so überlagert sich ihr Einfluß für den Gesamtverlauf; solange der Austauschgrad sehr gering ist, werden die Vorgänge an der Phasengrenzfläche, mit zunehmendem Austauschgrad jedoch wird sehr bald die Volumendiffusion bestimmend sein.

Da der Austausch unterhalb der Dissoziationstemperatur durchgeführt wird, geht der Kohlendioxiddruck in der Gasphase in die Zeitfunktion des Austauschgrades nur in extremen Fällen ein, wenn die Zufuhr des Austauschgases zur Austauschstelle reaktionsbestimmend wird; das kann eintreten, wenn durch ungenügende Konvektion im Reaktionsgefäß oder außerordentlich raschen Austauschverlauf für Kohlendioxid, das aus der festen Phase in die Gasphase übergegangen ist, die Möglichkeit erneuter Aufnahme in die feste Phase entsteht.

Wenn der erste Elementarschritt der Zerfalls- und der Austauschreaktion ($\text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{O}^{--} + \text{CO}_2$) identisch sind, was angesetzt werden kann, dann werden Zusätze, die diesen Vorgang beeinflussen, gleicherweise oberhalb und unterhalb der Zersetzungstemperatur ihre Wirkung ausüben, vielleicht in temperaturabhängiger Intensität. Setzt man weiterhin an, daß die beim Magnesitabbau beobachtete, durch die zugesetzten Salze hervorgerufene Keimbildungshemmung zustande kommt durch eine Blockierung dieses ersten Teilvorgangs der Reaktion, so stehen die in Tabelle 5 wiedergegebenen Messungen mit allen bisherigen Versuchsergebnissen ausgezeichnet in Einklang. Denn sie gestatten, wenn der gegebene Ansatz zutrifft, aufgrund der außerordentlich kleinen relativen Oberfläche des Austauschgutes, die von den verschiedenen Salzen bei der Zersetzung bewirkte Keimbildungshemmung in ihrer relativen Stärke abzuschätzen, wozu der Austauschgrad als Vergleichsgröße dient.

Der für die einzelnen Zusätze gefundene Austauschgrad wird umso genauer der jeweiligen Keimbildungshemmung entsprechen, je mehr für den Vergleich das Anfangsstadium der Austauschreaktion herangezogen wird. Es wurde deshalb eine Austauschdauer von einer Stunde gewählt. Zusätzliche Austauschversuche über längere Reaktionszeiten hin und deren kinetische Auswertung könnten zwar die gegebene Deutung eingehen-der bestätigen, wären jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgegangen.

Der stärkste Kohlendioxidaustausch wird bei Natriumcarbonatzusatz gefunden. Das steht einerseits in Einklang mit der Auswertung der entsprechenden Zerfallsisotherme (vgl. S.30), die nicht auf eine Keimbildungshemmung schließen ließ; andererseits hatte Natriumcarbonat, verglichen mit den anderen Zusätzen, die Abbaureaktion nur sehr geringfügig beschleunigt. Da offensichtlich keine Keimbildungshemmung vorlag, ist dies als Anzeichen zu werten, daß Natriumcarbonat gegenüber den anderen Salzen die Ionenbeweglichkeit im Kristallgefüge nur in geringem Maße steigert. Bereits diese vergleichsweise "schwache" Steigerung der Ionenbeweglichkeit jedoch, bewirkt den bei den Austauschversuchen gemessenen sehr hohen Austauschgrad.

Vergleicht man hiermit den für die anderen Salzzusätze gefundenen Austauschgrad, besonders den der Halogenide, die ihrer zerfallsbeschleunigenden Wirkung nach die Ionenbeweglichkeit bei weitem stärker beeinflussen müssen als das Natriumcarbonat, so wird deutlich, wie außerordentlich gerade diese Zusätze die Reaktion in der Phasengrenzfläche hemmen. Dieser hemmende Einfluß steigt für die Halogenide, angezeigt durch den abnehmenden Austauschgrad, in der Richtung vom Chlorid zum Jodid. Die gute Übereinstimmung mit den zerfallskinetischen Ergebnissen (vgl. S.30/31)

und deren Deutung rechtfertigt die Annahme, daß Keimbildungshemmung und Austauschhemmung auf gleiche Ursachen zurückgehen.

Der Austauschgrad für Natriumnitratzusatz liegt mit etwa 60 % des für Natriumcarbonat gefundenen verhältnismäßig hoch, was auf eine geringere Hemmung der Keimbildung schließen läßt (zur Deutung vgl. S. 58).

VI. Diskussion des Wirkungsmechanismus der Salzzusätze

Die in Kapitel IV und V beschriebenen und interpretierten Versuche sollen nunmehr als Grundlage für die Erörterung der Wirkungsweise der Salzzusätze herangezogen werden.

Da die geschilderten Vorgänge offensichtlich nicht in erster Linie auf Wechselwirkungen zwischen den Kristalloberflächen zurückzuführen sind, müssen zwischen den Salz- und Magnesitkristallen an den Kontaktstellen Ionenübergänge stattfinden; diese führen bei der Zerfalls- wie der Austauschreaktion zu einer Steigerung der Ionenbeweglichkeit im ganzen Kristallit bei gleichzeitiger Hemmung der Kohlendioxidabgabe an der Phasengrenzfläche.

Die Ionenübergänge müssen paarweise erfolgen, da jeder Ionenkristall nach außen elektroneutral ist; dementsprechend wäre entweder ein äquivalenter Kationenaustausch denkbar zwischen Salz und Magnesit oder ein Übergang äquivalenter Mengen an Kationen und Anionen des Salzes zum Magnesit. Welcher der beiden genannten Transportvorgänge bevorzugt abläuft wird durch die erforderliche Übergangsenergie bestimmt, von der die Anzahl der Ionenübergänge exponentiell abhängen muß. Es kann angesetzt werden, daß der Übergang einwertiger Ionen vor dem zweiwertiger Ionen bevorzugt abläuft, daß also für Salze von der Art der Alkalihalogenide Kationen- und Anionenübergänge von den Salz- zu den Magnesitkristallen angenommen werden dürfen.

Wegen der sehr unterschiedlichen Kationen- und Anionenradien der zugesetzten Salze (s. Tab.6) ist anzunehmen, daß vorwiegend oder überhaupt nur deren Kationen in das Magnesitgitter einzudiffundieren vermögen, und dessen erhöhte Ionenbeweglichkeit, die nach den Beobachtungen keineswegs auf die Randzonen beschränkt bleibt, im Kristallinneren herbeiführen; für die Anionen dagegen ist anzunehmen, daß sie im

Oberflächenbereich verbleiben. Hierdurch würden sich in doppelter Weise Störungen des Magnesitgitters, vergleichbar dem Schottky'schen Fehlordnungstyp²³⁾, ergeben, mit äquivalenten Konzentrationen von Kationen- und Anionenleerstellen.

Tabelle 6

Zusammenstellung von Gitterenergien²⁴⁾ und Ionenradien²⁵⁾

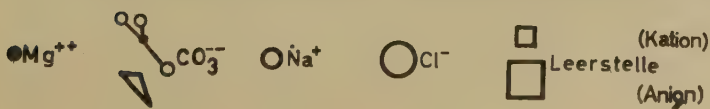
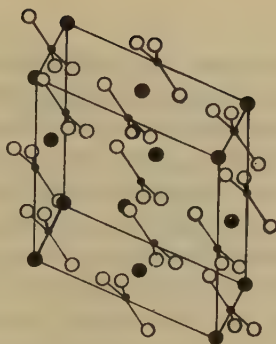
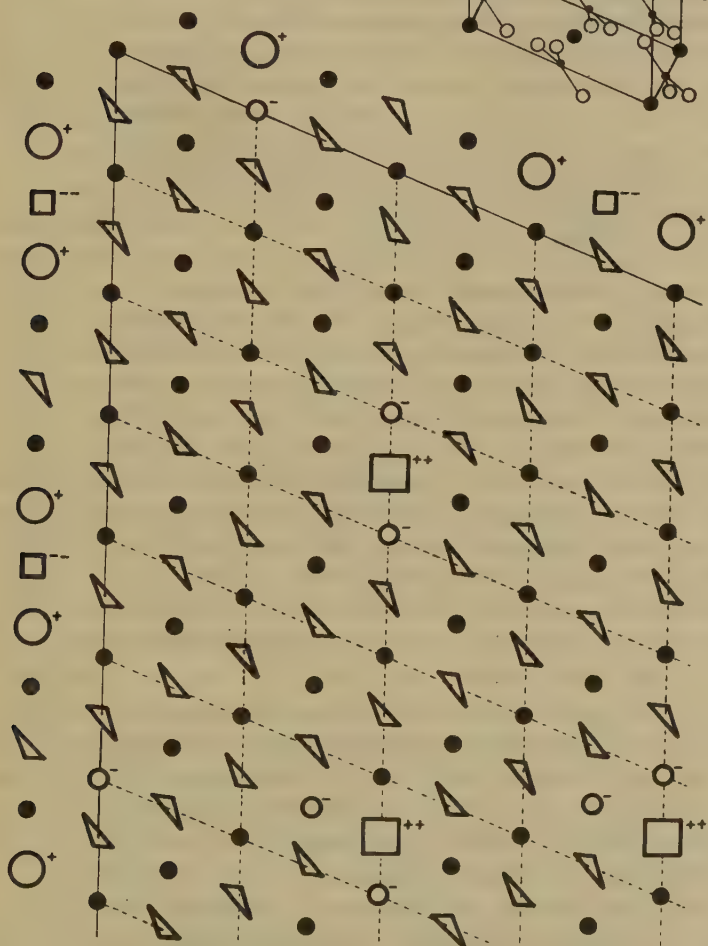
LiCl	192,9 kcal/Mol	Li ⁺	0,78 Å
NaCl	180,3 "	Na ⁺	0,98 Å
NaBr	171,7 "	K ⁺	1,33 Å
NaJ	160,5 "	Cs ⁺	1,65 Å
KCl	164,1 "	Mg ⁺⁺	0,78 Å
KBr	157,6 "	Ca ⁺⁺	1,06 Å
KJ	148,8 "	Cd ⁺⁺	1,03 Å
CsBr	143,1 "	Cl ⁻	1,81 Å
CsJ	135,7 "	Br ⁻	1,96 Å
MgO	944,0 "	J ⁻	2,20 Å
CaO	844,0 "	O ⁻⁻	1,32 Å

Abb.7 gibt eine schematische Darstellung des Fehlstellenmechanismus, in einem Ausschnitt einer Spaltebene des Magnesits. Zum Vergleich (rechts oben) ist eine dem Spaltrhomboeder entsprechende Zelle (nicht die Elementarzelle) wiedergegeben.

Fehlordnungszentren, die bezogen auf das elektro-neutrale Idealgitter eine positive oder negative Überschußladung aufweisen, müssen stets mit einer zweiten Art von Fehlordnungszentren korrespondieren, die eine entgegengesetzte Ladung besitzen. Wenn also unabhängig von den zugehörigen Anionen in den Magnesit eindringende einwertige Kationen Magnesium-Gitterplätze belegen, so wird dieser Vorgang die Entstehung von Anionenleerstellen herbeiführen; gleichzeitig werden

Abb.7 Fehlstellenmechanismus
in schematischer Darstellung

(Die Ladungsangaben bedeuten eine positive oder negative Überschußladung bezogen auf das elektroneutrale Gitter)



Gitterionen beider Vorzeichen in Oberflächenplätze auswandern. Bei ausreichender Konzentration solcher Störstellen ließe sich die für das Kristallinnere beobachtete gesteigerte Anionenbeweglichkeit durch Fehlstellendiffusion erklären. In der Oberflächenzone dagegen würden die dort befindlichen einwertigen Anionen entsprechend die Ausbildung von Kationenleerstellen herbeiführen. Diese für je zwei Ionenpaare (bei Salzen mit einwertigen Anionen) entstehenden Kationenleerstellen in der Magnesitoberfläche würden dann durch Herabsetzung der erforderlichen Aktivierungsenergie erneute Kationenübergänge vom Salz zum Carbonat hin erleichtern, denen entsprechenden Anionenübergänge folgen würden.

Durch diesen Mechanismus fände die, nach der beobachteten Wirkung der Salze doch offensichtlich beträchtliche Konzentration an Fehlordnungszentren ihre Erklärung. Gleicherweise ergäbe sich eine Erklärung für die Hemmung der Kohlendioxidabgabe an der Phasengrenzfläche, da die dort befindlichen Anionengitterplätze weitgehend mit den Fremdionen belegt wären. Diese Blockierung der Phasengrenzfläche würde für die Cadmiumcarbonat-Proben verglichen mit den Magnesitproben bei gleichem Fehlordnungsgrad im Kristallinneren für die Gesamtbilanz der Reaktion nach dem Maße der größeren relativen Oberfläche weniger ins Gewicht fallen.

Da die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß alle aus einem Magnesitkristall entstehenden Magnesiumoxidteilchen etwa gleiche Größe aufweisen, ist anzunehmen, daß mit fortlaufender Zerfallsreaktion die Reaktionsbedingungen konstant bleiben. Die Konzentration der Fremdionen, bzw. der Störstellen, im Inneren und an der Oberfläche des Reaktionsgutes dürfte sich also mit dessen Volumenabnahme nicht erhöhen oder vermindern. Es ist daher anzunehmen, daß

die bis zum Beginn der Reaktion in den Magnesit über-
gegangenen Fremdionen während der Zersetzung entspre-
chend seiner Volumenabnahme in das Reaktionsprodukt
eingebaut werden, und ein weiterer Ionenübergang zw-
ischen den Salzen und dem noch unzersetzten Magnesit-
anteil nach dem Reaktionsbeginn nicht mehr möglich ist.
Läuft die Zerfallsreaktion rasch ab (bei höherer Tem-
peratur), so ist anzunehmen, daß die Reaktionszone
in gleicher Front mit den Störstellen gegen das
Kristallinnere vordringt.

Für die Interpretation der spezifischen Wirkung
der einzelnen Salze sind jeweils mehrere Faktoren zu
berücksichtigen. Wenn für die Alkalihalogenide als
Vergleichsgrößen für die aufzubringenden Übergangs-
energien die Gitterenergien herangezogen werden, so
ergäbe sich ein zunehmender Ionenübergang mit steigen-
dem Atomgewicht des Kations wie des Anions. Zugleich
aber wird mit steigendem Ionenradius des Kations dessen
Eindringen in das Magnesitgitter erschwert, die hierbei
erzeugten Gitterdeformationen jedoch verstärkt sein,
wodurch seine Wirksamkeit einerseits vermindert,
andererseits verstärkt würde. Mit steigendem Ionen-
radius des Anions wäre dessen ohnehin geringe Eindring-
tiefe in die Randzone des Magnesits noch verringert
und damit verbunden die Begünstigung des Kationenüber-
gangs durch erhöhte Kationenleerstellenkonzentration
sowie die Hemmung der Keimbildung entsprechend inten-
siviert. Diese verschiedenen zusammenwirkenden Ein-
flüsse, die alle als unterschiedlich temperaturabhän-
gig anzusetzen sind, dürften in ihrer Überlagerung
die makroskopisch gemessenen Austausch- und Zerfalls-
daten bestimmen und lassen sie verständlich erscheinen.

Für Natriumnitrat muß berücksichtigt werden, daß
es in geschmolzenem Zustand auf den Magnesit einwirkt.
Durch den damit gegebenen innigen Kontakt dürfte der
Übergang der Fremdionen in das Magnesitgitter sehr

erleichtert sein, was die starke Wirksamkeit von Natriumnitrat mit erklärt. Weiterhin ist anzunehmen, daß das dem Carbonat-Ion isotype Nitrat-Ion in stärkerem Maße als etwa die Halogenidanionen in die Randgebiete des Magnesits eindiffundiert. Hierdurch ließe sich der beträchtliche Kohlendioxidaustausch erklären, da in der Phasengrenzfläche die Anionenplätze entsprechend weniger mit den Nitrat-Ionen besetzt wären.

Für Natriumcarbonat entfällt eine Blockierung der Phasengrenzfläche durch Fremdanionen; dem entsprechen die makroskopischen Austausch- und Zerfallsmessungen sehr genau und liefern damit eine Bestätigung des gegebenen Deutungsversuchs. Der Zusatz von Natriumcarbonat bewirkte einerseits bei den Austauschversuchen einen sehr hohen Kohlendioxidaustausch, andererseits zeigen die Zerfallskurven eine nur geringe Reaktionsbeschleunigung und lassen keine Keimbildungshemmung erkennen. Der Zerfallsbeschleunigung nach zu schließen, erhöht also Natriumcarbonat die Anionenbeweglichkeit im Magnesit sehr viel weniger als die Halogenide. Da bereits durch diese vergleichsweise geringere Ionenbeweglichkeit ein derartig hoher Austauschgrad zustande kommt, scheint die Annahme sinnvoll, daß bei den Halogeniden der Kohlendioxidaustausch in der Phasengrenzfläche gehemmt wird durch die Fremdanionen.

Von Natriumsulfat ist eine geringe Wirksamkeit zu erwarten, da der Übergang von Natriumionen als zweiten Schritt den energetisch sicher weniger günstigen Übergang von Magnesium- oder Sulfat-Ionen nach sich ziehen muß. Da die Zerfallsisotherme keine Keimbildungshemmung anzeigte, ist anzunehmen, daß die Sulfat-Ionen nicht oder nur geringfügig an dem Ionenaustausch beteiligt sind. Demnach ergeben sich die geringe Zerfallsbeschleunigung und der schwache Kohlendioxidaustausch wohl nicht durch Hemmung der

Reaktion an der Phasengrenze sondern durch den im Ganzen nur geringen Ionenübergang zwischen Natriumsulfat und Magnesit.

Die Versuche mit dem Präparat, das vier Stunden bei 450°C mit Natriumjodid behandelt wurde (vgl. S. 20 und 34), lassen sich gleichfalls mit dem dargelegten Mechanismus gut folgendermaßen deuten. Das in die Magnesitkristalle übergehende Natriumjodid hemmt einerseits die Phasengrenzreaktion, d.h. die Magnesiumoxidkeimbildung, und führt dadurch bei der Zersetzung zu der gefundenen beträchtlichen Teilchenvergrößerung; andererseits hat sich durch die längere Erhitzungsdauer im Kristallinneren ein stationäres Störstellengleichgewicht eingestellt, die Bewegungsvorgänge der Fehlordnungszentren haben nachgelassen, und die reaktionsbeschleunigende Wirkung zeigt sich entsprechend schwächer ausgeprägt.

Die für den Reaktionsmechanismus der Salzzusätze gegebene Deutung gestattet somit, alle bisherigen Messergebnisse ausnahmslos zu interpretieren. Es soll nunmehr versucht werden, anhand der gewonnenen Erkenntnisse die Untersuchungen auf die Magnesitaufbau-Reaktion auszudehnen.

VII. Die Recarbonatisierung von Magnesiumoxid unter Einwirkung von Natriumnitrat

a) Thermogravimetrische, röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung

Kristallines hydratfreies Magnesiumcarbonat konnte bislang nur aus wässrigem Medium unter sehr hohen Kohlendioxid drücken hergestellt werden²⁶⁾. Die beschriebenen Magnesit-Zerfallsversuche legten es nahe, zu prüfen, ob die Einwirkung von Alkalisalzen die Magnesit-Aufbaureaktion in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglicht. Diese Untersuchungen ergaben nur mit Natriumnitrat-Zusatz positive Ergebnisse.

Die theoretische Zersetzungstemperatur beträgt 350°C ($p_{\text{CO}_2} = 1\text{ atm}$), bei einer durch die Ungenauigkeit der für die Berechnung zugrunde gelegten thermodynamischen Daten gegebenen maximalen Fehlerbreite von ca. $\pm 25\text{--}30^{\circ}$ ³⁾. Die durchgeführten Recarbonatisierungsversuche ergaben Werte, die mit diesen Angaben gut übereinstimmen. Wurden Magnesiumoxidpräparate von höheren Temperaturen langsam abgekühlt, so setzte die Kohlendioxidaufnahme bei 355°C ein, um dann bei erneutem Temperaturanstieg bei etwa 365°C zum Stillstand zu kommen. Die unter den gegebenen Bedingungen gefundene Zersetzungstemperatur ist also mit $365^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ anzugeben.

Die Aufbauversuche wurden zunächst mit natürlichem Material durchgeführt. Magnesit wurde mit Natriumnitrat (Gewichtsverh. 4 : 1, Gewichtsverh. für $\text{MgO} / \text{NaNO}_3$ entsprechend 2 : 1) im Kohlendioxidstrom zersetzt, dann der Ofen auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt (Abkühlzeit ca. 40–50 min) und die Aufbaureaktion thermogravimetrisch verfolgt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig, sie hatte bei ca. 340°C ein Maximum und war bei höherer und tieferer Temperatur geringer. Die Kohlendioxidaufnahme verläuft nur bis zu einem von der Aufbautemperatur abhängigen Sättigungswert, wobei höhere Temperaturen den Endumsatz steigern. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt, als Vergleichsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde wiederum die Halbwertszeit gewählt, das Probenmaterial ist als $\text{MgO}_{\text{Magnesit}}$ gekennzeichnet.

Tabelle 7

Halbwertszeiten der Recarbonatisierungsreaktion
von Magnesiumoxid in Gegenwart von Natriumnitrat

Präparat	Reaktions- temperatur	Halbwerts- zeit	Gesamtumsatz
$\text{MgO}_{\text{Magnesit}}$	335°C	112 min	52 %
$\text{MgO}_{\text{Magnesit}}$	340°C	55 min	63 %
$\text{MgO}_{\text{Magnesit}}$	345°C	91 min	63 %
$\text{MgO}_{\text{Magnesit}}$	355°C	229 min	71 %
$\text{MgO p.a. } 800^{\circ}\text{C}$	350°C	92 min	81 %
$\text{MgO p.a. } 1000^{\circ}\text{C}$	350°C	440 min	79 %

Weiterhin wurden Versuche mit synthetischem Magnesiumoxid durchgeführt, das mit Natriumnitrat vermischt wurde. Einerseits sollte dadurch festgestellt werden, ob die Aufbaureaktion nur nach vorheriger Zersetzung des Carbonats in Gegenwart von Natriumnitrat, durch hierbei in das Magnesiumoxid eingebaute Fremdionen möglich wird; andererseits sollte versucht werden kinetisch auswertbare Reaktionsisothermen zu erhalten.

Es wurden zwei Magnesiumoxid-Präparate verwendet, die aus käuflichem "Magnesiumoxid p.a." durch fünfstündiges Erhitzen bei 800°C und zweistündiges Erhitzen bei 1000°C an der Luft hergestellt worden waren. Die lange Erhitzungsdauer bei 800°C war erforderlich, um mit Sicherheit alles Kohlendioxid auszutreiben. Die Proben sind in Tabelle 7 als $\text{MgO p.a. } 800^{\circ}\text{C}$ bzw. $\text{MgO p.a. } 1000^{\circ}\text{C}$ gekennzeichnet.

Die Magnesiumoxidpräparate lassen sich gegenüber den erstbeschriebenen bis zu einem höheren Endumsatz aufbauen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Herstellungstemperatur des Magnesiumoxids stark abhängig. Die kinetische Auswertung der Reaktionsisothermen (s. Abb.8 und zugehörige Tab.8) zeigt eine erhebliche Abweichung von der $2/3$ -Ordnung nach etwa 40 % Umsatz. Für das Präparat $\text{MgO p.a. } 1000^{\circ}\text{C}$ ist eine geringe Keimbildungshemmung in der Anfangsphase der Reaktion erkennbar.

Die bei den Aufbauversuchen entstandenen Reaktionsprodukte wurden nach Auswaschen des Natriumnitrats röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Die Röntgendiagramme zeigen nur die Magnesitreflexe; die Reflexe sind unverbreitert und in der Lage nicht verschoben. Daraus ist zu erkennen, daß die kohärenten Gitterbereiche entsprechend groß und frei von Gitterstörungen sein müssen und keine merkliche Mischkristallbildung eingetreten sein kann.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme Abb.0 (s. Bildteil) gibt ein aus dem natürlichen Material gewonnenes Aufbauprodukt wieder. Die elektronenmikroskopische Vergrößerung beträgt $20\,000 : 1$, optisch nachvergrößert auf $30\,000 : 1$. Das abgebildete Teilchen gehörte zu den kleinsten des Präparats; es war in den äußersten Randzonen schwach durchstrahlbar, während die meisten Teilchen in diesem Präparat völlig undurchstrahlbar waren. Der Umriss der Teilchen

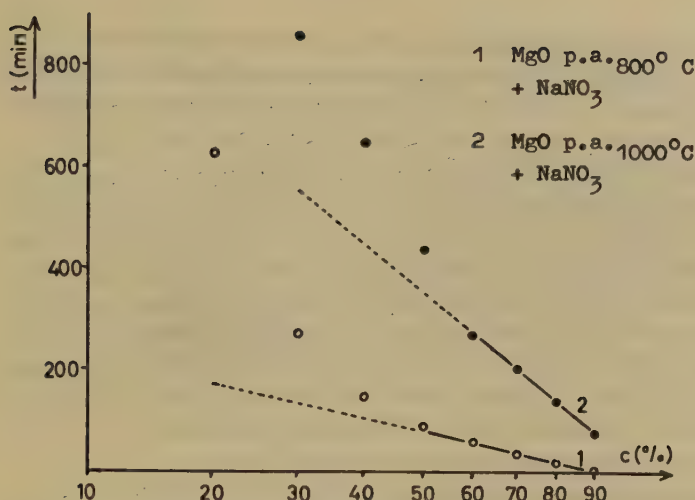


Abb.8 Kinetische Auswertung der Aufbaureaktion
 $c^{1/3} = f(t)$, Reaktionstemperatur 350°C

Tabelle 8

Zeit-Umsatz-Werte zu Abbildung 8

(Zeit in Minuten, Umsatz in Prozent,
 Reaktionstemperatur 350°C)

=====		
Präparat:	MgO p.a. 800°C	MgO p.a. 1000°C
=====		
Umsatz	Reaktionszeit	
=====		
10	8,5	78,0
20	21,0	142,0
30	38,0	204,0
40	61,0	272,0
50	92,0	440
60	150,0	650
70	274,0	860
80	630	-

läßt die Entstehung aus mehreren kleineren Partikeln vermuten; der Vergleich mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Magnesitabbauprodukte (Abb.g-m, besonders Abb.g) zeigt, daß es sich hierbei offensichtlich um ursprüngliche Magnesiumoxidkristallite handelte, die bei der mit der Reaktion verbundenen Volumenzunahme zusammengewachsen sind. Wahrscheinlich enthält jede dieser recarbonatisierten Partikeln im Inneren noch einen nach außen abgeschlossenen Magnesiumoxidkern, der der Aufbaureaktion nicht mehr zugänglich ist. Wahrscheinlich auch befinden sich im Innern des gesamten abgebildeten Teilchens noch nach außen abgeschlossene Hohlräume, die der elektronenmikroskopischen Beobachtung ohne Anwendung von Dünnschnittpräparaten²⁷⁾ nicht zugänglich sind; das Volumen dieser Hohlräume und der noch vorhandenen Magnesiumoxidkerne müßten einander entsprechen und vom Endumsatz abhängen. Feinbereichsbeugungsbilder der durchstrahlbaren Randzone liefern wegen der geringen und unterschiedlichen Durchstrahlbarkeit ungleichmäßig ausgebildete Punktdiagramme und zeigen somit eine Ausdehnung der kohärenten Gitterbereiche in der Größenordnung des ausgeblendeten Bezirks ($2\ \mu$ Durchmesser) an.

Es war weiterhin von Interesse, das bei der Aufbaureaktion gewonnene Produkt auf sein Verhalten bei erneutem Abbau zu prüfen. Es wurde deshalb recarbonatisiertes natürliches Material einerseits nach Auswaschen des Natriumnitrats mit Methanol andererseits mit dem noch darin enthaltenen Zusatz bei 550°C bzw. 460°C zersetzt. Die Umsatzwerte sind in Tabelle 3, die Zerfallskurven in Abb.1 und Abb.3 (S.24 und 25) zum Vergleich mit eingezeichnet; sie gleichen denen des Ausgangsmaterials völlig, zeigen nur eine etwas größere Reaktionsgeschwindig-

keit bei gleichem Zeitgesetz und gleicherweise durch Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnete Anfangsphase.

Die Zerfallsisothermen lassen demnach ebenso wie die übrigen Versuchsergebnisse erkennen, daß es sich bei dem "Aufbaumagnesit" um ein dem Ausgangsmaterial sehr ähnliches Produkt handeln muß; er weist lediglich eine geringfügig gesteigerte Reaktionsbereitschaft auf, die ihre Erklärung in den bei der Entstehung eingelagerten Fremdionen finden dürfte, die sich auch durch Behandlung mit Methanol nicht entfernen lassen.

b) Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Für die Carbonatbildung ist anzunehmen, daß die einzelnen Magnesiumoxid-Kristallite unabhängig und gleichberechtigt in Reaktion treten können, da durch die lockere Anordnung der Teilchen das Kohlendioxid allgemein ungehindert Zutritt hat. Während der Reaktion muß infolge der damit verbundenen Volumenzunahme (Molvolumen MgO : $11,2 \text{ cm}^3$; Molvolumen MgCO_3 : $28,1 \text{ cm}^3$) die Verbindung zwischen den wachsenden Carbonatkristallen und der Oxidoberfläche erhalten bleiben. Gleichfalls infolge der Volumenzunahme müssen sich die wachsenden Carbonatkeime aus dem Oxidgitter herausheben, was bei der lockeren Anordnung der Oxidteilchen räumlich möglich ist. Offensichtlich wird hierdurch zunächst die Ausbildung einer zusammenhängenden Carbonatschicht auf den Oxidkristallen verhindert, so daß das Kohlendioxid vorerst noch durch die zahlreichen Poren und Lücken zwischen den Kristalliten an die Reaktionszonen gelangen kann. Erst wenn die Carbonatkristalle miteinander in Berührung kommen und verwachsen, wird der direkte Kohlendioxidzutritt zu den verbleibenden Oxidresten mehr und mehr verhindert. Die Reaktion kommt damit allmählich fast vollständig zum Stillstand. Nach den vorliegenden Messergebnissen ist dieser Zustand je nach den Bedingungen bei einem Umsatz von 52-81 % erreicht.

Es ist verständlich, daß bei einem derartigen Reaktionsverlauf die für den Idealfall zu erwartende 2/3-Ordnung nur im ersten Teil der Reaktion aufgefunden wurde; der dann einsetzende starke Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der Abnahme der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsfläche mit steigendem Umsatz.

Überträgt man nunmehr die bei der Magnesitzer-
setzung gewonnenen Vorstellungen über die Wirkungs-

weise der Salzzusätze auf die Aufbaureaktion, so würde wiederum die Reaktionsbereitschaft erhöht durch eine Steigerung der Beweglichkeit der Magnesiumoxid-Gitterbausteine. Diese käme zustande durch die Belegung von Magnesium-Gitterplätzen mit eindiffundierenden einwertigen Kationen; die damit verbundene Bildung einer äquivalenten Anzahl von Anionenleerstellen und deren Bewegungsvorgänge im Sinne einer Gleichverteilung der Fehlordnungszentren im Gesamtkristallit, würden eine Steigerung der Ionenbeweglichkeit besonders im Anionenteilgitter hervorrufen. Da bei der sehr hohen Gitterenergie des Magnesiumoxids ein Übergang von Magnesiumionen zu dem Salz sehr unwahrscheinlich ist, wird für die eindiffundierenden Kationen des Salzes gleichfalls eine entsprechende Anzahl Anionen zu den Magnesiumoxidkristalliten übergehen. Diese werden wegen ihres vergleichsweise großen Ionenradius' nicht in das Kristallinnere eindringen, sondern Anionengitterplätze in der Oberflächenschicht besetzen unter gleichzeitiger Ausbildung von Kationenleerstellen.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß eine mehr oder weniger weitgehende Blockierung von Anionengitterplätzen durch Fremdionen in der Oberflächenschicht des Magnesiumoxids als Erklärung dafür ausreicht, daß auch durch Einwirkung der verschiedenen Alkalisalze außer Natriumnitrat keine Recarbonatisierung zustande kommt. Einerseits wegen der gegenüber den Magnesitpräparaten sehr viel größeren relativen Oberfläche der Teilchen und der auch wahrscheinlich geringeren Menge eindringender Fremdionen; andererseits, weil die Aufbaureaktion durch eine Keimbildungshemmung weniger beeinflußt werden kann als die Zerfallsreaktion, da eine anfängliche und wohl auch geringere Keimbildung ausreicht, um die Reaktion bis zum erreichbaren Endumsatz ablaufen zu lassen.

Eine andere Erklärung liegt jedoch nahe.

Zweifelloos ist gerade bei der Carbonatbildungsreaktion aus Magnesiumoxid und Kohlendioxid eine sehr beträchtliche Aktivierungsenergie für die Keimbildung erforderlich, die sich aus der sehr hohen Gitterenergie des Magnesiumoxids ergibt und seinen gegenüber dem Carbonat sehr verschiedenen Gitterparametern. Es ist anzunehmen, daß die Aktivierungsenergie von keinem der zugesetzten Salze außer dem Natriumnitrat genügend herabgesetzt wird, um die Reaktion überhaupt in Gang zu bringen, während das dem Magnesit isotype Natriumnitrat selbst als Kristallisationskeim dienen kann und zugleich die Beweglichkeit der Gitterbausteine im Magnesiumoxid zur Förderung des Keimwachstums ausreichend steigert. Die hohe Aktivierungsenergie wäre dann auch als Ursache dafür anzusehen, daß die Magnesitbildung aus Magnesiumoxid und Kohlendioxid sich bislang als undurchführbar erwiesen hatte.

Die sehr ähnlich Calzit- und Cadmiumcarbonatbildung aus Calciumoxid bzw. Cadmiumoxid und Kohlendioxid, die bekannt und beschrieben²⁰⁾¹⁾ sind, laufen vergleichsweise unter sehr viel günstigeren Bedingungen ab. Bei der Calzitbildung wird durch die sehr viel höhere Reaktionstemperatur (850°C) die erforderliche, zudem wohl auch etwas geringere Aktivierungsenergie leichter aufgebracht; die Bildung von Cadmiumcarbonat erfolgt zwar bei etwa der gleichen Temperatur wie die von Magnesit, jedoch dürfte entsprechend dem sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt des Oxids auch die notwenige Aktivierungsenergie sehr viel kleiner sein. Als Vergleichsgrößen seien die Schmelztemperaturen der Oxide angegeben: $\text{MgO } 2642^{\circ}\text{C}$, $\text{CaO } 2570^{\circ}\text{C}$, $\text{CdO } 1390^{\circ}\text{C}$ (subl.).

Diese Deutung läßt verständlich erscheinen, daß die Cadmiumcarbonatbildung, die auch ohne Zusätze durchführbar ist, durch die Natriumhalogenide stark beschleunigt wird²⁾, daß jedoch auch bei Anwesenheit dieser Salze keine Magnesitbildung erfolgt, obwohl anzunehmen ist, daß die Ionenbeweglichkeit in den Magnesiumoxid-Kristalliten gleichfalls erhöht wird.

IIIX. Zusammenfassung

Gegenstand der beschriebenen Untersuchungen waren die Reaktionen im System $\text{MgCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{MgO}$ unter Einwirkung von Alkalisalzen. Die Versuche wurden an einem natürlichen Magnesit von hohem Reinheitsgrad durchgeführt. Die Zerfalls- und die Recarbonatisierungsreaktion wurden thermogravimetrisch in isotherm-isobarer Reaktionsführung (p_{CO_2} stets 1 atm), die jeweils entstehenden Reaktionsprodukte röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Weiterhin untersucht wurde die Kohlendioxid-Austauschreaktion zwischen Magnesit und der Gasphase unterhalb der Zersetzungstemperatur, durch Indizierung der Gasatmosphäre mit $^{14}\text{CO}_2$ und entsprechende Aktivitätsmessungen.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1) Die Zerfallsreaktion wird durch Zusätze von Alkalisalzen erheblich beschleunigt, bei gleichzeitiger Erniedrigung der Zersetzungstemperatur. Die Salze mit der stärksten reaktionsbeschleunigenden Wirksamkeit (LiCl , NaJ , NaNO_3) erniedrigen auch die Zersetzungstemperatur am stärksten.

2) Die kinetische Auswertung der Zerfallsisothermen ergibt, daß die Reaktionen je nach Zusatz nach den Ordnungen 1 oder $2/3$ verlaufen. Bei den nach der $2/3$ -Ordnung verlaufenden Reaktionen läßt die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit während der Anfangsphase eine ausgeprägte Keimbildungshemmung erkennen.

3) Bei der Zersetzung entstehen aus einem Magnesitkristallit jeweils zahlreiche regellos gelagerte Magnesiumoxid-Kristallite, die in einem sehr porösen Verband die äußere Gestalt der Magnesit-Spaltkörner bis zu Zersetzungstemperaturen von ca. 800°C beibehalten.

4) Bei Einwirkung der Alkalisalze entsteht das Magnesiumoxid in erheblich größeren Kristalliten als bei zusatzfreiem Magnesitabbau. Die Magnesiumoxidpräparate weisen unterschiedliche, zum Teil beträchtliche reflexverbreiternde Gitterstörungen auf.

5) Die Zerfallsreaktion des Magnesits läuft im Gegensatz zu den Angaben von Centnerszwer²⁸⁾ und Hüttig²⁹⁾ ohne Bildung von Zwischenverbindungen ab.

6) Die Kohlendioxid-Austauschreaktion wird durch Zusätze von Alkalisalzen beschleunigt, von den untersuchten Salzen sind am stärksten wirksam Na_2CO_3 und NaNO_3 .

7) Die Untersuchungsergebnisse lassen erkennen, daß zwischen den zugesetzten Salzen und den Magnesitkristallen Ionenübergänge stattfinden müssen, die bei der Zerfalls- wie der Austauschreaktion eine Steigerung der Ionenbeweglichkeit im ganzen Magnesitkristallit herbeiführen, bei gleichzeitiger Hemmung der Kohlendioxidabgabe an der Phasengrenzfläche.

8) Folgender Mechanismus für die Wirkungsweise der Salzzusätze, der alle Untersuchungsergebnisse zu deuten gestattet, wurde aufgestellt.

Es wird angenommen, daß nur die Kationen der zugesetzten Salze durch Belegung von Magnesium-Gitterplätzen in das Innere der Magnesitkristalle eindiffundieren können, während die zugehörigen Anionen, wegen ihres großen Ionenradius und wegen des planaren Baues der komplexen Carbonat-Ionen, diese im Kristallinneren nicht auszutauschen vermögen und sich daher vorzugsweise in der Oberflächenzone ansammeln.

Für je zwei in den Magnesit eindiffundierende einwertige Kationen muß zur Wahrung der Elektroneutralität eine Anionenleerstelle ausgebildet werden;

die Bewegungsvorgänge dieser Störstellen, im Sinne der Einstellung eines Fehlordnungsgleichgewichts für den Gesamtkristallit, erklären die beobachtete Steigerung der Ionenbeweglichkeit besonders des Anionenteilgitters. Die weitgehende Belegung von Anionengitterplätzen an der Oberfläche der Magnesitkristallite durch die Fremdanionen, für einwertige Anionen in entsprechender Weise verbunden mit der Ausbildung von Kationenleerstellen, erklärt die beobachtete Hemmung der Kohlendioxidabgabe bzw. der Magnesiumoxid-Keimbildung an der Phasengrenzfläche. Es wird angenommen, daß gegebenenfalls durch diese Kationenleerstellen das Eindringen weiterer Fremdanionen in die Magnesitkristalle erleichtert wird.

9) Einwirkung von NaNO_3 ermöglicht die Recarbonatisierung von Magnesiumoxid. Es bildet sich kristalliner Magnesit, ohne daß Mischkristallbildung zwischen MgCO_3 und NaNO_3 erfolgt. Die Aufbautemperatur liegt in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Zersetzungstemperatur von Magnesit ($350^\circ \text{C} \pm 25^\circ$) bei 330°C bis maximal 365°C . Die Aufbauisothermen verlaufen bis zu einem Umsatz von 40 % nach einer 2/3-Ordnung; danach klingt die Reaktion stark ab und kommt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei einem Umsatz von 50-80 % zum Stillstand.

B i l d t e i l

Elektronenmikroskopische Aufnahmen
zu Seite 37 - 46 und Seite 62 - 64

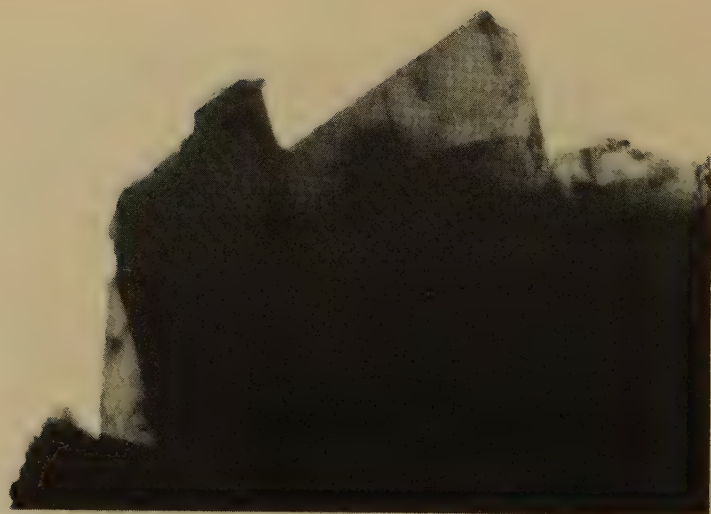


Abb.a Magnesit II (Vergr. 1:30000) 1000 Å $\longleftarrow$

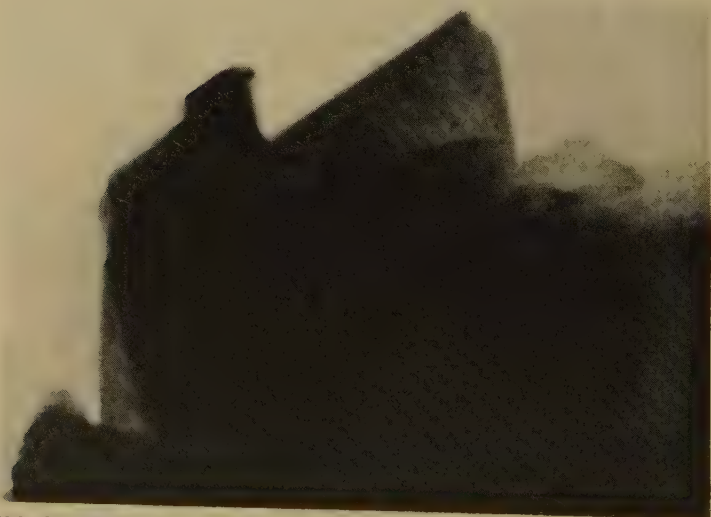


Abb.b Magnesiumoxid aus Magnesit II (Zersetzung im
Elektronenmikroskop bei ca. 350°C, Vergr. 1:30000)
1000 Å $\longleftarrow$

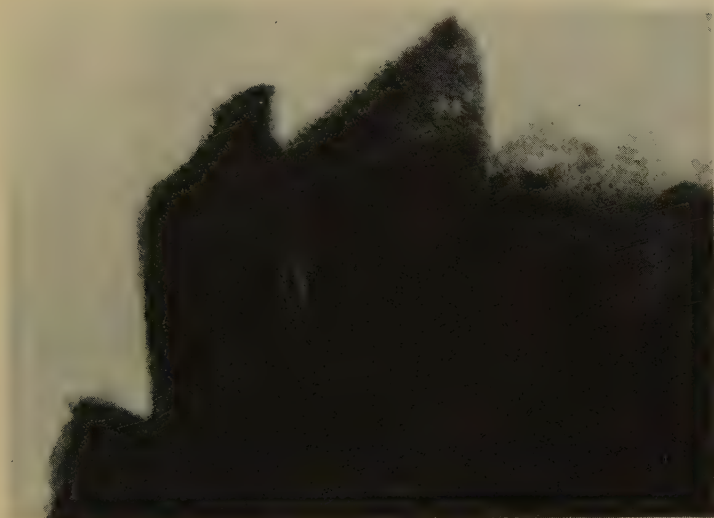


Abb.c Magnesiumoxid aus Magnesit II (Präparat in
Abb.b erhitzt auf ca. 550°C, Vergr. 1:30000) .

1000 Å $\overline{\text{H}}$

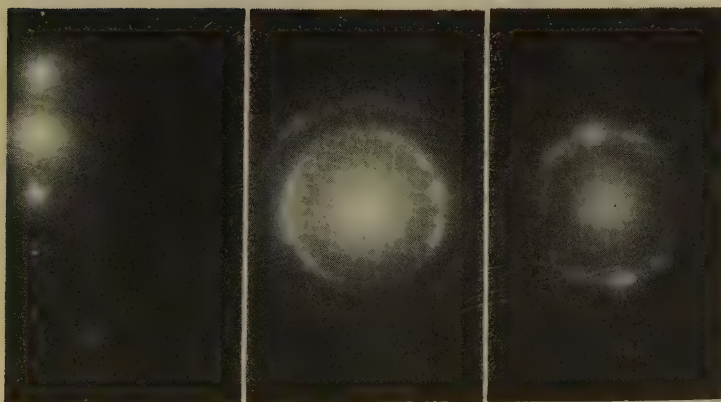


Abb.a' Abb.b' Abb.c'
Feinbereichsbeugungsaufnahmen zu Abb.a-c (Durchmesser
des ausgeblendeten Bereichs 2 μ)

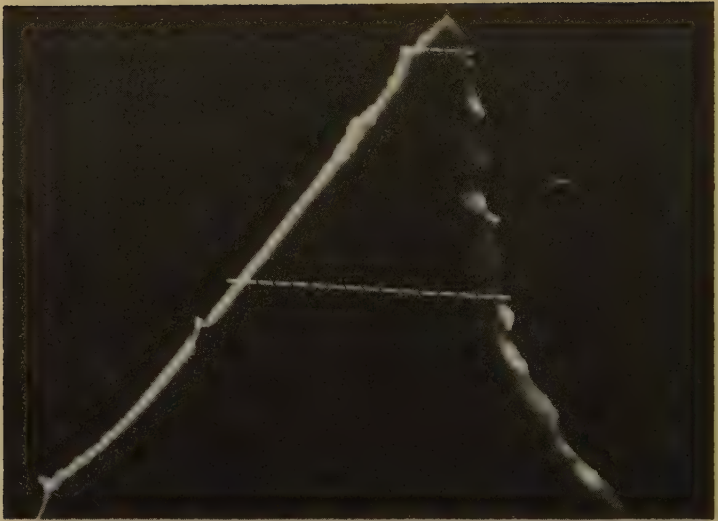


Abb.d Magnesit II + NaNO_3 (Vergr.1:12000) 2500 Å $\dashv$



Abb.e Magnesiumoxid aus Magnesit II + NaNO_3 (Zers. im Elektronenmikroskop bei ca. 350°C, Vergr.1:30000)
1000 Å $\dashv$

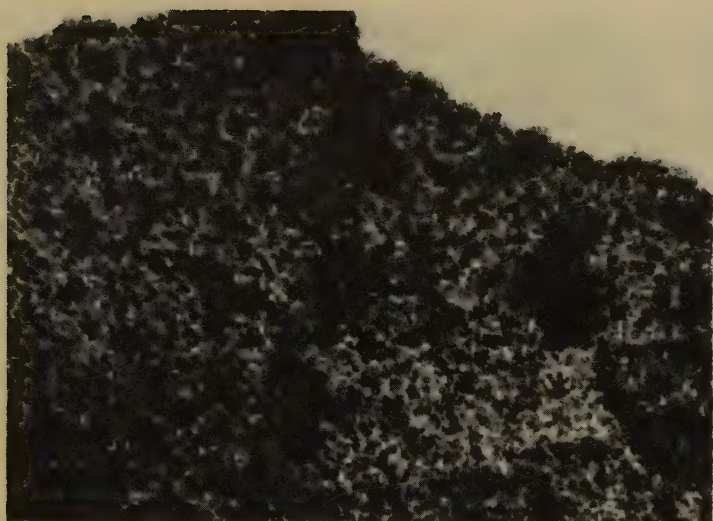


Abb.f Magnesiumoxid aus Magnesit II + NaNO_3 (Präparat in Abb.e erhitzt auf ca. 550°C , Vergf. 1:30000)

1000 Å $\leftarrow$

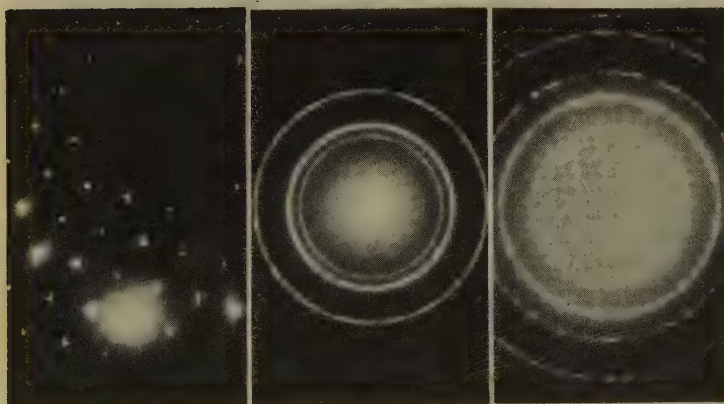


Abb.d' Abb.e' Abb.f'
Feinbereichsaufnahmen zu Abb.d-f (Durchmesser des ausgeblendeten Bereichs $2\ \mu$)

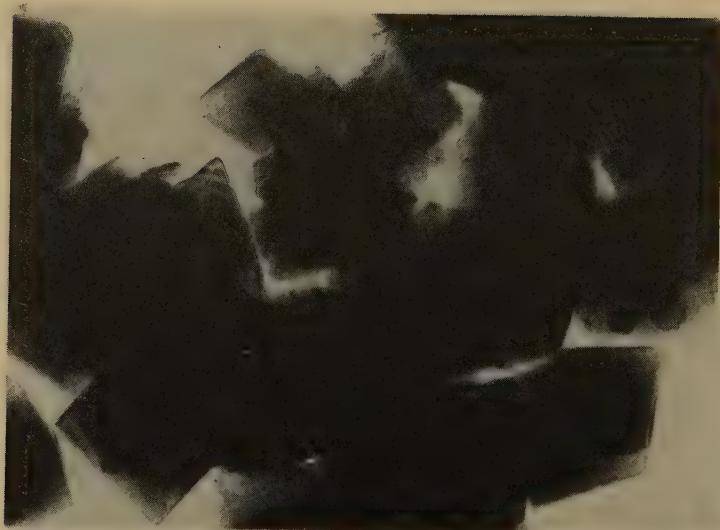


Abb.g Magnesiumoxid aus Magnesit+ NaNO_3 (Zersetzung bei 550°C in Kohlendioxidatmosphäre, Vergr. 1:60000)

— 1000 Å

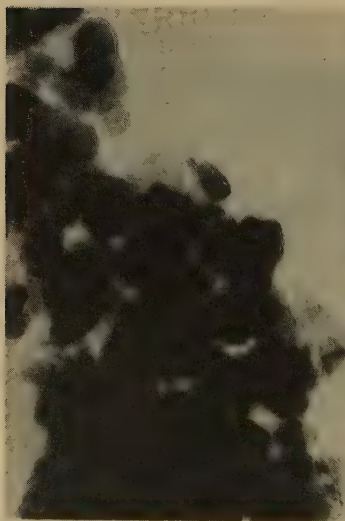


Abb.h Magnesiumoxid
aus Magnesit+NaJ



Abb.i Magnesiumoxid
aus Magnesit+KJ

(Zers. bei 550°C in Kohlendioxidatm., Vergr. 1:60000)

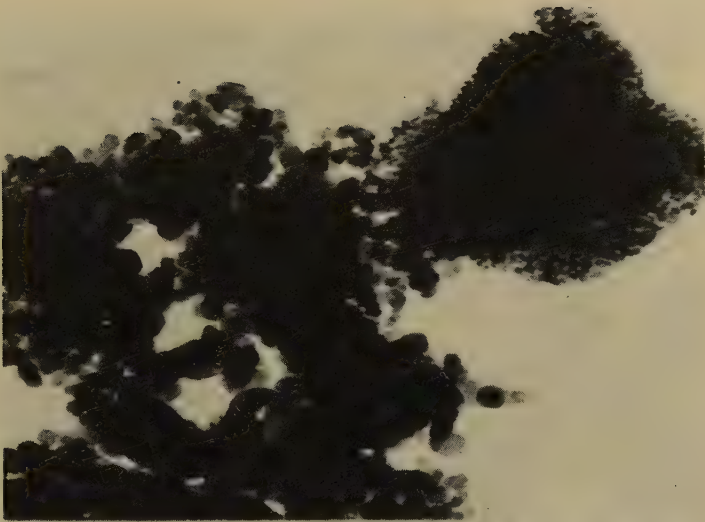


Abb. j Magnesiumoxid aus Magnesit II + NaCl (Zers. bei 600°C in Kohlendioxidatmosphäre, Vergr. 1:60000)

1000 Å 

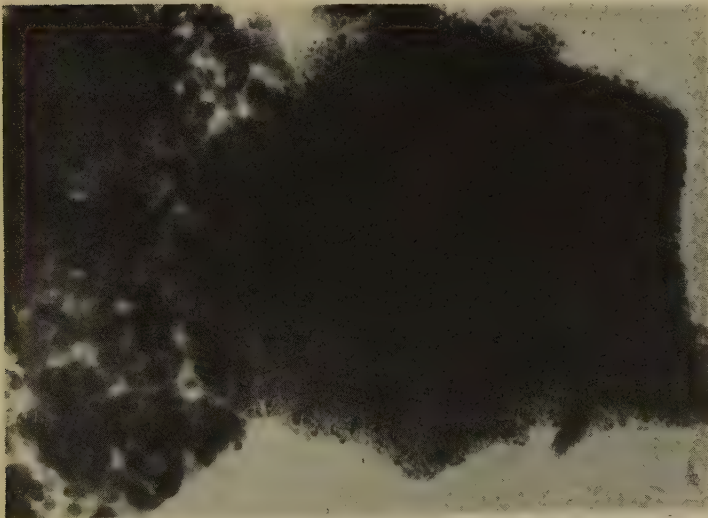


Abb. k Magnesiumoxid aus Magnesit II + NaBr (Zers. bei 600°C in Kohlendioxidatmosphäre, Vergr. 1:60000)



Abb.1 Magnesiumoxid aus Magnesit II ohne Zusatz (Zers. bei 800° C in Kohlendioxidatm., Vergr. 1:60000)

1000 Å 

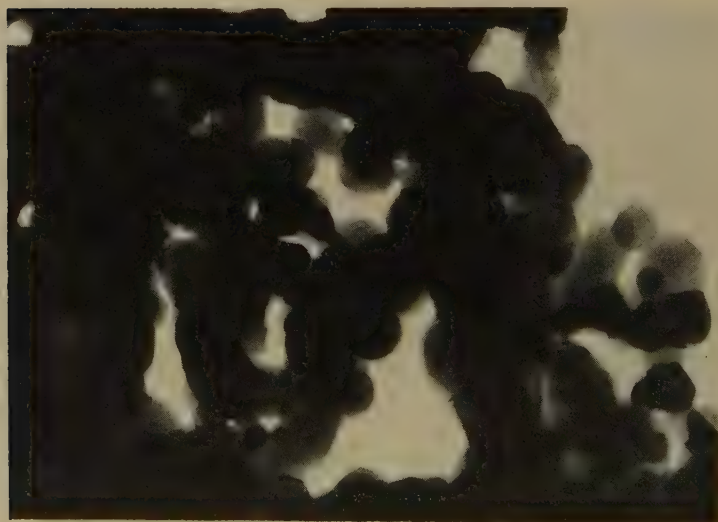


Abb.m Magnesiumoxid aus Magnesit II ohne Zusatz (Zers. bei 900° C in Kohlendioxidatm., Vergr. 1:60000)

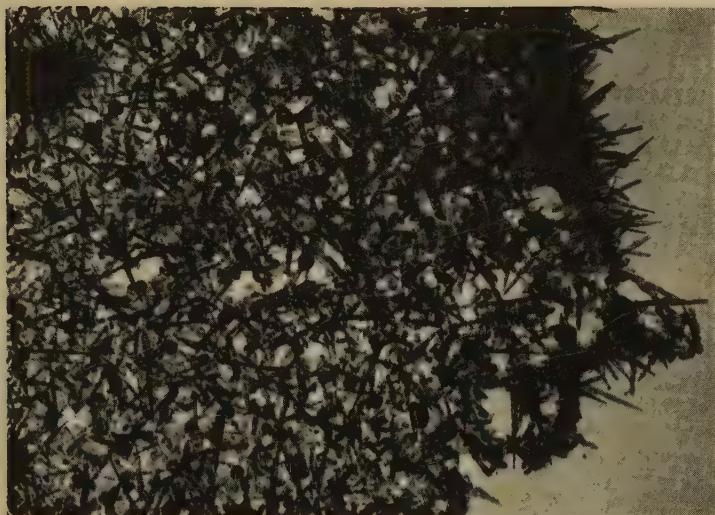


Abb.n Magnesiumoxid aus Magnesit II, im Elektronenmikroskop sublimiert (Vergr. 1:20000)

1500 Å $\longleftarrow$

Y



Abb.o Magnesiumcarbonat aus "MgCO₃ Magnesit" + NaNO₃
(Aufbau bei 355°C, Umsatz 71 %, Vergr. 1:30000)

1000 Å $\longleftarrow$

Literaturverzeichnis

- 1) R.Fischbach: Die katalytische Zersetzung von Cadmiumcarbonat. Dissertation Frankfurt/Main 1960
A.Doíwa, R.Fischbach, Z.angew.Chem. 74, 495 (1962)
- 2) H.Lommel: Der Einfluß von Alkalihalogeniden auf die Anionenbeweglichkeit im Gitter des Cadmiumcarbonat. Dissertation Frankfurt/Main 1962
- 3) E.Cremer, F.Gatt: Die Lage des Gleichgewichtes $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$ bei verschiedenen Brenntemperaturen. Radex Rundschau 1949, 144-49
- 4) E.Cremer, K.Allgeuer, W.Aschenbrenner: Der Einfluß der Kohlendioxidatmosphäre auf die Geschwindigkeit des Abbaues von Magnesiumcarbonat. Radex Rundschau 1953, 494
- 5) E.Cremer, K.Allgeuer: Messung von Gleichgewichtsdrücken an Magnesit. Radex Rundschau 1953, 54-57
- 6) E.Cremer, L.Bachmann: Übermikroskopischer Beitrag zur Kinetik der Phasenbildung. Z.f.Elektrochem. 59, 407-9 (1955)
L.Bachmann: Über die submikroskopische Struktur von aktivem Magnesiumoxid. Radex Rundschau 1957, 564-77
- 7) R.Haul, F.Schöning: Zur thermischen Zersetzung von Dolomit V - Kristallitgrößen der Zersetzungsprodukte. Z.anorg.Chem. 269, 120-34 (1952)
- 8) E.Cremer, F.Gatt: Kinetik des thermischen Abbaues von Magnesit. Radex Rundschau 1949, 257-61
E.Cremer: Die Abgabe von Kohlendioxid bei natürlichem Magnesit. Z.anorg.Chem. 258, 123-31 (1949)
- 9) L.Bachmann, E.Cremer: Zur Kinetik des thermischen Abbaues von Magnesium- und Calciumcarbonat. Z.anorg.Chem. 309, 65-70 (1961)
- 10) T.Noda, M.Oka: Einfluß von Salzen auf die Zersetzung von Magnesiumcarbonat. J.Soc.Chem.Ind.Japan 41 (Supplemental Binding) 74 B (1938)
- 11) O.A.Esin, P.W.Geld, S.I.Popel: Prozess der Ionenumlagerung bei der thermischen Dissoziation von Doppelsalzen. Journ.prikl.Chimii 22, 354-60 (1949)
- 12) M.Foldvári-Vogl, V.Koblencz: Faktoren bei der thermischen Zersetzung von Dolomit. Acta Geol.Acad.Sci. Hung. 3, 15-25 (1955)
- 13) W.Tolksdorf, Diplomarbeit Frankfurt/Main 1959

- 4) F.W.Jones, Proc.Roy.Soc. A 166, 16 (1938)
- 15) F.Schöning, J.van Niekerk, R.Haul, Proc.Phys.Soc. (London) B 65, 528 (1952)
- 16) A.Kochendörfer, Z.Kristallgr. A 105, 393 (1944)
- 17) M.Trömel, Diplomarbeit Frankfurt/Main 1961, S.38 ff
- 18) G.N.Lewis: Zersetzung von Silberoxid durch Auto-katalyse. Z.phys.Chem. 52, 310-26 (1905)
 A.Sieverts, H.Theberath: Die Zerfallsgeschwindigkeit des Silberpermanganats. Z.phys.Chem. 100, 463-76 (1922)
 J.Y.Macdonald, C.N.Hinshelwood: The formation and growth of silver nuclei in the decomposition of silver oxalate. J.Chem.Soc. 127, 2764-771 (1925)
 M.Centnerszwer, B.Bruzs: Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. II.Geschwindigkeit der Dissoziation des Cadmiumcarbonats. Z.phys.Chem. 119, 405-18 (1925)
 M.Centnerszwer, B.Bruzs: Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. IV.Geschwindigkeit der Dissoziation des Bleicarbonats. Z.phys.Chem. 123, 127-33 (1926)
 S.Roginsky, E.Schulz: Katalytische Vorgänge in fester Phase. Z.phys.Chem. A 138, 21-41 (1928)
 K.Fischbeck, H.Spingler: Über den thermischen Zerfall der Ammoniumchromate. Z.anorg.Chem. 241, 209-24 (1939)
- 19) M.Volmer: Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse. Z.Elektrochem. 35, 555-61 (1929)
- 20) E.Cremer, W.Nitsch: Beitrag zur Kinetik der Abbau- und Aufbaureaktion von Calciumcarbonat. TIZ-Zbl. 83, 579-86 (1959)
- 21) H.Lehmann-Dronke, Diplomarbeit Frankfurt/Main 1961
- 22) P.Wieden: Differential-thermoanalytische Untersuchungen an Magnesiten. Tschermaks mineralog. u. petrograph. Mitt. 5, 85-95 (1954)
- 23) W.Schottky: Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten. Z.phys.Chem. B 29, 335-55 (1935)
- 24) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 6.Aufl.Berlin 1955, Bd.I, 4.Teil, S.540 ff (Gitterenergien nach Sherman)
- 25) J.D'Ans, E.Lax, Taschenb. f. Chemiker u. Physiker, Berlin 1943, S.183 (Ionenradien n. V.M.Goldschmidt)

- 26) G.Jantsch, F.Zemek: Darstellung von kristallisiertem
synthetischem Magnesiumcarbonat. Radex Rundschau
1949, 110
- 27) L.Bachmann, E.Cremer: Elektronenmikroskopische
Untersuchungen von Katalysatoren. Z.Elektrochem. 60,
831-35 (1956)
- 28) M.Centnerszwer, B.Bruzs: Stufenweise thermische
Dissoziation von MgCO_3 . Z.phys.Chem. 114, 237 (1925)
- 29) G.F.Hüttig, W.Nestler, O.Hnevkovsky, Ber. 67 II,
1378 (1934)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Paul Royen,
unter dessen Anleitung diese Arbeit entstanden ist, danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen und die mir in jeder Hinsicht zuteil gewordene großzügige und verständnisvolle Förderung.

Auch Herrn Dr. Alfred Doiwa gilt mein besonderer Dank für seine Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e. V.) danke ich für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Lebenslauf

Am 8. November 1932 wurde ich in Frankfurt/Main geboren, als drittes Kind des Landgerichtsdirektors Dr. Richard Lehmann-Dronke und seiner Frau Ruth, geborene Dronke. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit und bin römisch-katholischer Konfession.

Von April 1939 ab besuchte ich die Varrentrapp-Schule in Frankfurt. Da mir im "Dritten Reich" der Besuch der höheren Schulen nicht gestattet war, mußte ich Ostern 1943 weiterhin auf der Volksschule bleiben, die ich in der Folgezeit durch Kriegssereignisse einige Male wechselte. Ostern 1946, als in Frankfurt nach dem Zusammenbruch die höheren Schulen wiedereröffnet wurden, trat ich in das Städtische Goethe-Realgymnasium ein und legte dort im Frühjahr 1952 die Reifeprüfung ab.

Seit dem Sommersemester 1952 studiere ich an der Frankfurter Johann Wolfgang Goethe-Universität, eingeschrieben in die Naturwissenschaftliche Fakultät für die Fachrichtung Chemie.

Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich im Mai 1958, den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Juli 1960 in Frankfurt ab. Meine Diplomarbeit fertigte ich in der Zeit von August 1960 bis November 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Frankfurter Universität unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Paul Royen an.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Winter-Semester 1961/62 und beendete sie im Sommer-Semester 1964.

Seit März 1963 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie der Universität.

